

Bakalářská práce

**Vliv očkovaní na mikrostrukturu slitiny
EN AW-3003 s obsahem zirkonia**

**Influence of inoculation on the microstructure of
EN AW-3003 alloy with content of Zirconium**

Jméno autora: Lukáš Pavlásek

Rok odevzdání: 2021

Abstrakt:

Bakalářská práce se zabývá problematikou očkovaní hliníkové slitiny EN AW-3003 s obsahem zirkonia vyráběné pomocí technologie TRC. Předmětem teoretické části jsou: hliníkové slitiny řady 3xxx, nukleace, očkovaní slitin hliníku, technologie TRC a fólie. V části o očkovaní je popsán obecný princip zjemnění zrna v hliníkových slitinách a zvláštní pozornost je věnována slitinám s obsahem zirkonia, u kterých se projevuje „poisoning efekt“.

Náplní praktické části je ověření vlivu očkovaní na mikrostrukturu slitiny EN AW-3003 s obsahem zirkonia. Nejprve jsou uvedeny výsledky laboratorních experimentů se slitinou EN AW-3003+Zr, ve kterých jsou mezi sebou porovnávány různé způsoby očkovaní na laboratorně připravených vzorcích. Dále jsou zkoumány vzorky z výroby, které byly různě očkovány. V diskuzi a závěru jsou mezi sebou jednotlivé způsoby očkovaní porovnány a jsou stanovena doporučení pro výrobu.

Klíčová slova:

EN AW-3003; očkovaní; „poisoning efekt“; TRC; zirkonium

Abstract:

The Bachelor's thesis deals with the issue of inoculation of EN AW-3003 aluminium alloy with content of zirconium produced using TRC technology. The subjects of the theoretical part are: 3xxx aluminium alloys series, nucleation, inoculation of aluminium alloys, TRC technology and foils. The basic principle of grain refinement is described in the part about inoculation and special attention is focused on zirconium containing aluminium alloys with "poisoning effect".

The content of practical part is the verification of grain refining effect on EN AW-3003 alloy with content of zirconium on its microstructure. The results of laboratory experiments with EN AW-3003+Zr in which the different methods of inoculation of laboratory-prepared samples were examined are in the first part. The second part examines samples from production that have been inoculated in various ways. In the discussion and the conclusion the individual ways of inoculation are compared.

Key words:

EN AW-3003; inoculation; "poisoning effect"; TRC; zirconium

Poděkování

Rád bych poděkoval všem lidem, kteří mi poskytli pomoc a rady při vypracování mé bakalářské práce. Poděkování si v první řadě zaslouží pan Ing. Martin Kraus, PhD. za odborné vedení bakalářské práce a pan Ing. Martin Bernatík ze společnosti AL INVEST Břidličná, a. s. za uvedení do řešené problematiky, poskytnuté konzultace a pomoc s vypracováním praktické části práce. Děkuji také všem pracovníkům oddělení Vývoje a inovací a technologům zařízení kontilité společnosti AL INVEST Břidličná, a. s. za maximální součinnost při řešení dané problematiky. Na závěr bych rád poděkoval společnosti AL INVEST Břidličná, a. s. za zadání zajímavého tématu, za poskytnutý zkušební materiál a za umožnění přístupu do laboratoří.

Obsah

Seznam pojmů a zkratk:	3
1 Úvod	4
2 Teoretická část	6
2.1 Hliník a jeho slitiny určené k tváření	6
2.2 Slitiny řady 3xxx (Al–Mn)	8
2.2.1 Chemické složení	8
2.2.2 Vliv legujících a příměsových prvků na slitinu EN AW-3003+Zr	9
2.2.2.1 Mangan	9
2.2.2.2 Železo	9
2.2.2.3 Křemík	10
2.2.2.4 Měď	10
2.2.2.5 Hořčík	10
2.2.2.6 Zinek	10
2.2.2.7 Zirkonium a skandium	11
2.2.2.8 Chrom	11
2.2.2.9 Titan	12
2.2.2.10 Bór	12
2.2.2.11 Uhlík	12
2.2.3 Binární diagram Al–Mn	13
2.2.4 Fázové složení	16
2.2.5 Vlastnosti slitin řady 3xxx	16
2.2.6 Využití a aplikace slitin řady 3xxx	17
2.3 Nukleace a krystalizace	18
2.3.1 Nukleace	18
2.3.1.1 Homogenní nukleace	18
2.3.1.2 Heterogenní nukleace	18
2.3.2 Krystalizace	18
2.4 Očkování	20
2.4.1 Očkovací proces a zjemnění zrna	20
2.4.2 Vliv očkování na mechanické vlastnosti	20
2.4.3 Očkování hliníku a jeho slitin	21
2.4.4 Očkovadla používaná při výrobě hliníkových slitin	22
2.4.4.1 Titan	23
2.4.4.2 Bór	24

2.4.4.3	Slitiny na bázi Al–Ti–B.....	25
2.4.4.4	Poisoning efekt.....	28
2.4.4.5	Slitiny na bázi Al–Ti–C.....	31
2.4.4.6	Očkovací slitiny na bázi Al–Ti–B+RE a Al–Ti–C+RE	33
2.4.4.7	Potlačení očkovacího účinku částic TiC působením křemíku a dalších prvků	34
2.4.4.8	Porovnání očkovaadel na bázi Al–Ti–B a Al–Ti–C.....	36
2.5	Plynulé odlévání slitin hliníku.....	41
2.5.1	Technologie TRC – plynulé lití mezi dva válce.....	41
2.6	Fólie a výrobní vady na fóliích	42
3	Praktická část	45
3.1	Cíl práce	45
3.2	Experimentální materiál	48
3.3	Experimenty na laboratorně připravených vzorcích.....	49
3.3.1	Konstrukce křivek ochlazování.....	49
3.3.2	Vzorky pro hodnocení makrostruktury	51
3.4	Experimentální rozbor vzorků z výroby.....	53
3.4.1	Metalografický rozbor kontilitých pásů	53
3.4.2	Rozbor fólií pro pájené výměníky (finální výrobek).....	66
3.4.2.1	Metalografie	66
3.4.2.2	Mechanické zkoušky	68
3.4.2.3	Sagging test	68
3.4.3	Měření měrné elektrické vodivosti.....	73
4	Diskuse.....	75
4.1	Laboratorně připravené vzorky	75
4.1.1	Křivky ochlazování	75
4.1.2	Vzorky pro hodnocení makrostruktury	76
4.2	Rozbor vzorků z výroby.....	78
4.2.1	Metalografický rozbor kontilitých pásů	78
4.2.2	Rozbor fólií pro pájené výměníky.....	80
4.2.3	Sagging test	80
4.2.4	Vodivost	81
5	Závěr	82
6	Seznam použité literatury.....	83

Seznam pojmů a zkratek:

Kontilití	Zařízení plynulého odlévání (ZPO)
TRC (Twin Roll Casting)	Metoda plynulého lití mezi dva válce
DC (Direct Chill Casting)	Metoda přímého lití ingotu
EN AW-3003+Zr	Slitina zkoumaná v této práci
Al-xTi-yB	Očkovací předslitina na bázi hliník–titan–bór (x, y – jsou reálná čísla vyjadřující obsah prvků v hmotnostních procentech).
Al-xTi-yC	Očkovací předslitina na bázi hliník–titan–uhlík (x, y – jsou reálná čísla vyjadřující obsah prvků v hmotnostních procentech).
IACS	International Annealed Copper Standard
Výrobce	Společnost AL INVEST Břidličná, a. s.
tl.	Tloušťka
Å	Angström ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$)
at. %	Atomové procento
hm. %	Hmotnostní procento
Me	Obecný symbol pro kov
SEM	Řádkovací elektronová mikroskopie
EDX	Energiově disperzní analýza
XRD	RTG difrakční analýza
Dolní strana pásu	Strana pásu v dotyku s dolním válcem při výrobě
Horní strana pásu	Strana pásu v dotyku s horním válcem při výrobě

1 Úvod

Od začátku 20. století, kdy se podařilo najít účinné způsoby, jak získat hliník z jeho rud, se tento kov postupně stal nejmasověji používaným konstrukčním materiálem ze skupiny neželezných kovů. S tím byl spojen i mohutný výzkum v oblasti metalurgie hliníku. Do současnosti je průmysl hliníku dynamicky se rozvíjejícím hospodářským odvětvím. Tento kov se používá v aplikacích od potravinářství, přes automobilový průmysl až po letectví a kosmický průmysl.

Důvodem použití hliníku pro dopravní aplikace je zejména příznivá kombinace jeho dobrých mechanických vlastností a nízké hustoty. Nízká hustota znamená v praxi také nižší celkovou hmotnost konstrukcí, což v oblasti dopravy znamená i snížení spotřeby paliva, a tedy i nižší uhlíkové emise, fenomén v současné době často akcentovaný. Pro další snižování hmotnosti jsou vyžadovány materiály, které mají i při nižší tloušťce odpovídající užité vlastnosti.

Předmětem této práce je slitina hliníku s obsahem prvků Mn, Cu, Zr používaná v oblasti automotive¹. Slitina byla vyvinuta společností AL INVEST Břidličná, a. s., ve spolupráci se kterou probíhalo řešení této práce, a vznikla úpravou složení standardní slitiny EN AW-3003 přidávkou zirkonia v kombinaci s přesným nastavením dalších legujících prvků. Používá se pro výrobu fólií vlnovců pájených tepelných výměníků.

Pro zlepšení užitečných vlastností se hliníkové slitiny očkují, tzn. zavádí se do nich speciální předslitina, díky čemuž se má docílit zjemnění zrna, a tedy i dosažení lepších mechanických vlastností. Tradiční, a stále nejvíce používaná, očkovací předslitina je na bázi Al–Ti–B. Toto očkovadlo je velmi efektivní a příznivá je i jeho cena.

Bohužel očkovací účinek Al–Ti–B drasticky klesá u hliníkových slitin legovaných zirkoniem, chromem nebo manganem. Uplatňuje se u nich snížení očkovacího účinku – tzv. „poisoning efekt“. Proto byla vyvinuta nová očkovací předslitina Al–Ti–C, která tento problém eliminovala a stala se dominantně používaným očkovadlem při výrobě hliníkových slitin legovaných zirkoniem, chromem nebo manganem při výrobě metodou přímého lití ingotu (technologie DC).

¹ Slitina je od roku 2015 již dobře zavedená u výrobců.

Ve společnosti AL INVEST Břidličná, a. s. se modifikovaná slitina EN AW-3003 vyrábí plynulým litím mezi dva válce (technologie TRC). Zatímco výzkum v oblasti očkovaní hliníkových slitin pro DC již značně pokročil a jeho výsledky jsou v literatuře relativně snadno dohledatelné, pro TRC je veřejně dostupných zdrojů mnohem méně. Každý výrobce proto vychází ze zkušeností se svou konkrétní technologií.

Pro očkovaní modifikované slitiny EN AW-3003, byla ve společnosti AL INVEST Břidličná, a. s. nejdříve používána očkovací předslitina na bázi Al–Ti–B. Při tomto způsobu očkovaní však pod vlivem vzniku shluků TiB_2 částic a chemického složení slitiny docházelo ke vzniku hrubých inkluzí, které při válcování fólií na finální tloušťku způsobovaly díry ve fóliích pro pájené výměníky. Navíc byl uvažován i případný vliv „poisoningu“.

Pod vlivem zkušeností z teplých tratí byla proto vyzkoušena očkovací předslitina na bázi Al–Ti–C. Touto změnou se sice podařilo eliminovat vznik inkluzí, a tím i zvýšenou děrovitost výrobků, na druhou stranu bylo použití této předslitiny spojeno se vznikem nových problémů. Jednak očkovací předslitina Al–Ti–C nevykazovala požadovaný očkovací účinek, a navíc docházelo k tvorbě „nálepů“ na filtrech, a tím i k jejich ucpávání.

Dalším návrhem proto bylo použít současné očkovaní oběma předslitinami (Al–Ti–B i Al–Ti–C). To vyřešilo problémy s ucpáváním filtrů, při současném udržení přijatelné míry děrovitosti výsledných výrobků. Tento způsob očkovaní se tedy jeví jako doposud nejvhodnější řešení.

Nicméně je nutné ověřit, jestli se tento způsob očkovaní negativně neprojeví na mikrostruktuře výsledných výrobků, a nedojde ke snížení užitečných vlastností. Cílem této práce je proto ověřit, že použití této kombinace očkovadel nemá zásadní vliv na mikrostrukturu výsledného produktu a porovnat vliv jednotlivých způsobů očkovaní na mikrostrukturu slitiny EN AW-3003+Zr.

2 Teoretická část

2.1 Hliník a jeho slitiny určené k tváření

I když je hliník jako prvek lidstvu znám již relativně dlouhou dobu, s jeho masivním použitím pro průmyslové aplikace se začalo až na počátku 20. století, kdy byly objeveny efektivní cesty, jak tento kov získat z rudy.

Čistý hliník je stříbrolesklý kov s atomovou hmotností $26,98 \text{ g.mol}^{-1}$ [1] a přibližnou hustotou $2,70 \text{ g.cm}^{-3}$ [1] (při teplotě $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, v závislosti na čistotě). Krystalizuje v mřížce kubické plošně centrované (FCC) s mřížkovým parametrem $a = 4,05 \text{ \AA}$ (při teplotě $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$) [1].

Další fyzikální vlastnosti čistého hliníku udává Tabulka 1 [2]:

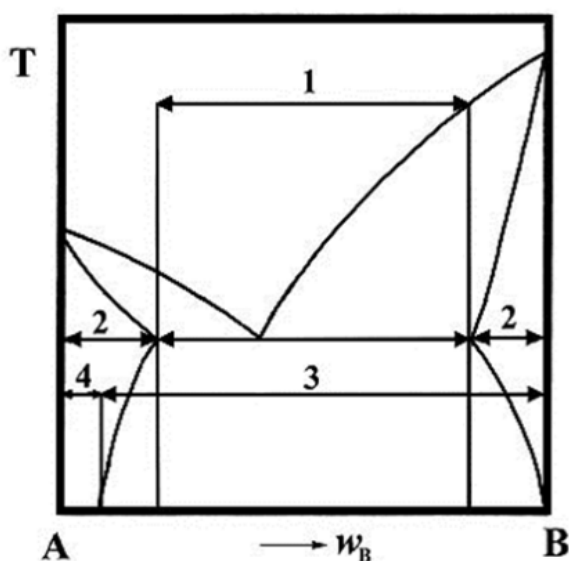
Tabulka 1 Fyzikální vlastnosti čistého hliníku [2]

Teplota tavení	$660,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Teplota varu	$2494,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Tepelná vodivost ($25 \text{ }^{\circ}\text{C}$)	$247,0 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Elektrická vodivost (Al 99.8)	62,0 % IACS
Elektrický odpor ($20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Al 99.8)	$26,6 \text{ n}\Omega.\text{m}$

Technicky významnější, než čistý hliník, jsou jeho slitiny. Lze je rozdělit na slitiny určené:

- k odlévání – obecně s vyššími obsahy legujících prvků,
- k tváření – obecně s nižšími obsahy legujících prvků.

Toto rozdělení dokumentuje Obr. 1 [3] reprezentující obecný diagram Al–slitinový prvek:



Obr. 1 Binární diagram Al–slitinový prvek (Al odp. písmenu A) [3]
(1 – slévarenské slitiny, 2 – tvařitelné slitiny, 3 – precipitačně vytvrditelné slitiny, 4 – nevytvrditelné slitiny)

Vzhledem k řešené problematice je v této práci kladen důraz zejména na tvařitelné hliníkové slitiny.

Slitiny hliníku určené k tváření se podle ASM dělí do tzv. tisícových řad [4], kde první číslice v názvu udává, jaký je hlavní legující prvek. Přehled slitin hliníku k tváření podle ASM udává Tabulka 2:

Tabulka 2 Označení slitin hliníku určených k tváření [4]

Řada	Chemické složení (uvedeny pouze hlavní legující prvky)
1xxx	slitiny s obsahem hliníku vyšším než 99,00 %
2xxx	slitiny hliníku s mědí
3xxx	slitiny hliníku s manganem
4xxx	slitiny hliníku s křemíkem
5xxx	slitiny hliníku s hořčíkem
6xxx	slitiny hliníku s hořčíkem a křemíkem
7xxx	slitiny hliníku se zinkem
8xxx	slitiny hliníku s jinými prvky (např. železem, lithiem...)
9xxx	nevyužívá se

Podobně jsou tvařitelné hliníkové slitiny označovány i podle ČSN EN 573-1 až 3 [2]. Podle této normy jsou slitiny označovány názvy, jako je např. **EN AW-3xxx**, přičemž název je tvořen:

- **EN** je předponou odkazující na tuto evropskou normu,
- **A** vyjadřuje, že se jedná o slitinu hliníku,
- **W** označuje slitinu určenou k tváření,
- - je spojovací čárka,
- první číslo ze čtyřčíslí udává hlavní legující prvek, stejně jako v případě označování podle ASM (tedy v tomto případě **3** odpovídá manganu),
- druhé, třetí a čtvrté číslo ve čtyřčíslí (označeno zde jako **xxx**) poté udává bližší specifikaci slitiny (bližší chemické složení).

2.2 Slitiny řady 3xxx (Al–Mn)

2.2.1 Chemické složení

Jak bylo řečeno výše, hlavním legujícím prvkem slitin řady 3xxx je mangan, který lze v hliníkových slitinách efektivně přidat pouze do koncentrace 1,5 hm. % [5] (některé zdroje udávají pouze 1,25 hm. % [1]). Obecně se koncentrace manganu pohybuje v rozmezí 0,5–1,5 hm. % [6].

Ve všech slitinách řady 3xxx jsou přítomny železo a křemík v přesně definovaných obsazích podle typu slitiny [1]. Dalšími využívanými legujícími prvky jsou hořčík², měď, zinek nebo jím může být např. zirkonium. V určité míře jsou zastoupeny i malé podíly příměsových prvků, což jsou pozůstatky z těžebního a výrobního procesu.

Jako očkovač se dnes přidává zejména předslitina na bázi Al–Ti–B nebo Al–Ti–C, případně různé kombinace těchto předslutin s RE³, proto se dané prvky ve výsledném chemickém složení mohou objevit.

Předmětem této bakalářské práce je slitina odvozená od slitiny EN AW-3003 (AlMn1Cu), která bude dále označována jako **EN AW-3003+Zr**. V této slitině je oproti EN AW-3003 legováno navíc zirkonium (až do 0,2 hm. %) a oproti normované slitině EN AW-3003 se mohou lišit i obsahy jiných legujících elementů. Přesné chemické složení a výrobní postup dané slitiny nebudou z důvodu ochrany know-how v této práci uvedeny. Navíc tyto odlišnosti nemají zásadní význam pro řešenou problematiku.

Chemické složení slitiny EN AW-3003, jak jej stanovuje norma ČSN EN 573-3, je uvedeno v Tabulce 3 [7]:

Tabulka 3 Chemické složení slitiny EN AW-3003 [7]

	Si [%]	Fe [%]	Cu [%]	Mn [%]	Zn [%]	ost. jedn. [%]	ost. celk. [%]	Al [%]
EN AW-3003	0,60	0,70	0,05–0,20	1,00–1,50	0,10	0,05	0,15	zbytek

² Jeho vyšší obsah než je 200 ppm, se pro pájené aplikace považuje za nežádoucí (informace od výrobce).

³ RE (Rare Earths) odpovídá kovům vzácných zemin.

2.2.2 Vliv legujících a příměsových prvků na slitinu EN AW-3003+Zr

2.2.2.1 Mangan

Mangan zpevňuje slitiny hliníku přes tuhý roztok, a to teoreticky až do své maximální rozpustnosti podle binárního diagramu Al–Mn, která činí 1,82 hm. %⁴ [1]. Dále zvyšuje pevnost (podporuje deformační zpevnění za studena), posouvá rekrytalizační teplotu a podporuje tvorbu vláknité struktury při plastické deformaci za tepla. Ve formě precipitátů zpomaluje procesy zotavení a brání nežádoucímu růstu zrna. Modifikuje také nepříznivý jehlicovitý nebo destičkovitý tvar fází železa, který by působil křehce. [1, 4, 5]

Obsah manganu, který může být rozpuštěn v tuhém roztoku, je silně ovlivněn obsahem železa. Železo snižuje rozpustnost manganu v tuhém roztoku. Ve slitině EN AW-3003 je tedy ve formě tuhého roztoku rozpuštěno pouze 0,70–0,90 hm. % [1] manganu. Zbytek se vyloučí ve formě částic s konstitucí na bázi Al–Mn–Fe a Al–Mn–Fe–Si. Z těch se v průběhu homogenizace tvoří precipitáty $\text{Al}_{12}(\text{Mn,Fe})_3\text{Si}$ nebo $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$. [1]

Mangan tedy zlepšuje pevnostní vlastnosti slitin hliníku, nicméně pokud vytvoří nerozpustné intermetalické sloučeniny, snižují se plastické vlastnosti. Dalším pozitivním působením manganu je jeho vliv na zvýšení odolnosti proti korozi pod napětím a korozi po hranicích zrn. Snižuje elektrický odpor. Z technologických vlastností zlepšuje hlubokotažnost. [2, 4, 6]

Podle zkušeností výrobce má mangan u materiálů vyrobených technologií TRC negativní vliv na zhrubnutí zrna při finálním žíhání. Mezi jednotlivými úběry při válcování proto musí být zařazeno vysokoteplotní mezižíhání.

2.2.2.2 Železo

Tento prvek přechází do hliníkových slitin zejména z odpadů. Jeho maximální rozpustnost v hliníkové matici je 0,05 hm. % [5], přičemž mírně zlepšuje pevnostní vlastnosti. Na druhou stranu negativně ovlivňuje korozní potenciál a odolnost vůči korozi. Z tohoto pohledu jsou negativní zejména fáze na bázi Fe–Si způsobující bodovou korozi. Vliv železa na posunutí rekrytalizační teploty je minimální. [1, 5, 6]

Železo snižuje rozpustnost manganu v tuhém roztoku a tvoří s ním intermetalické sloučeniny typu $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$, nebo v případě vyššího poměru Fe:Mn sloučeniny se stechiometrií $\text{Al}_{13}(\text{Fe,Mn})_4$. Částice $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ degradují houževnatost. [1, 5, 6]

⁴ Pro technologii TRC je maximální přípustné množství manganu 1,5 hm. %. Při vyšších obsazích by hrozilo vypadávání tvrdých fází, které by dále způsobovaly problémy při válcování (informace od výrobce).

2.2.2.3 Křemík

Křemík zvyšuje pevnost hliníkových slitin a snižuje teplotu tuhnutí. Pokud je přítomen ve formě sekundárních částic Mn–Si, dochází ke snížení rekrytalizační teploty, v případě, že je mangan rozpuštěn v tuhém roztoku, teplotu rekrytalizace křemík zvyšuje. Výrazný vliv na korozní odolnost u tohoto prvku nebyl prokázán. [8]

Jak bylo zmíněno výše, hliník, železo, mangan a křemík spolu tvoří ve slitinách řady 3xxx intermetalické sloučeniny. Je-li obsah křemíku nízký do 0,07 hm. % [1], budou se přednostně tvořit sloučeniny $Al_6(Mn,Fe)$. Pokud je tento obsah vyšší, bude docházet k tvorbě $Al_{12}(Mn,Fe)_3Si$. [1] Nevýhodou je, že křemík potlačuje očkovací účinek částic TiC. [9]

2.2.2.4 Měď

Maximální obsah mědi ve slitině EN AW-3003 je 0,2 hm. % [7]. Tento prvek výrazně snižuje korozní odolnost. U jiných slitin, kde obsah mědi přesáhne 0,3 hm. %, dochází ke vzniku fází na bázi Al–Fe–Cu. Spolu s hliníkem a manganem je schopna utvořit disperzoid $Al_{20}CuMn_3$, který materiál zpevňuje a při tepelném zpracování působí proti růstu zrna. [1, 5]

2.2.2.5 Hořčík

Hořčík je jedním z nejčastějších legujících prvků vyskytujících se v hliníkových slitinách. Výrazně zvyšuje pevnost, zejména pak v kombinaci s prvky jako jsou měď a zinek. Vznikající fáze Al_3Mg_2 má negativní vliv na korozní odolnost. Ze slitin řady 3xxx obsahuje vyšší obsah hořčíku (0,8–1,3 hm. % [10]) např. EN AW-3004. [1, 2]

Podle informací poskytnutých výrobcem ovlivňuje tento prvek technologické vlastnosti hliníkových slitin při výrobě pájených výměníků, protože zhoršuje přilnavost povrchů při pájení. Norma pro danou aplikaci uvádí maximální přípustný obsah hořčíku 200 ppm. Pokud je tento obsah překročen, musí být použity speciální pájecí fluxy. V EN AW-3003+Zr je tedy hořčík nežádoucí.

2.2.2.6 Zinek

Zinek má v hliníku nejvyšší rozpustnost ze všech kovů. Nastavuje korozní potenciál hliníkových slitin a do obsahu 2 hm. % je jeho vliv na mechanické vlastnosti minimální. Prakticky neovlivňuje velikost zrna. [1, 2, 6]

2.2.2.7 Zirkonium a skandium

Zirkonium je do slitin hliníku přidáváno v obsazích 0,10–0,30 hm. % [5] a tvoří s ním jemný disperzoid Al_3Zr . Přidáním tohoto prvku lze docílit precipitace velmi jemných částic s velikostí 5–11 nm, které zpomalují procesy rekrystalizace a zotavení. Dále zirkonium zvyšuje rekrystalizační teplotu a působí proti hrubnutí zrna, což se výrazněji projeví při vyšších obsazích tohoto prvku⁵. Podobně se projevuje skandium, které tvoří částice Al_3Sc , které jsou ještě účinnější než Al_3Zr , nicméně kvůli vysoké ceně skandia se tento prvek přidává do slitin hliníku pouze v ojedinělých případech⁶. Zirkonium a skandium tvoří precipitáty koherentní a semikoherentní s Al matricí, čímž umožňují danou slitinu precipitačně vytvrdit. Zjednodušeně lze tedy říci, že přidáním těchto prvků je dosaženo jemnozrnné struktury s příznivými mechanickými vlastnostmi, nižší anizotropií a nižší náchylností ke koroznímu praskání pod napětím. Do fólií pro pájené výměníky vyráběných ze slitin na bázi Al–Mn (např. ze slitiny EN AW-3003+Zr) je zirkonium přidáváno, protože zlepšuje technologické vlastnosti při pájení [11, 12].

Negativní vlastností zirkonia je, že inhibuje vliv očkovaadel na bázi Al–Ti–B, jež se do hliníkových slitin rovněž přidávají z důvodu zjemnění zrna. Tento jev se označuje jako tzv. „poisoning efekt“ (viz kapitola 2.4.4.4). [1, 4, 5, 12, 13]

2.2.2.8 Chrom

Chrom je typickou nečistotou v hliníkových slitinách (např. v komerčně čistém hliníku může být až 50 ppm chromu [5]). Dále se přidává do celé řady hliníkových slitin jako legura, a to z důvodu zvýšení rekrystalizační teploty, pevnosti a svařitelnosti. Slitiny hliníku chrom zpevňuje přes tuhý roztok, nebo prostřednictvím jemných částic CrAl_7 (precipitační zpevnění). Tyto disperzní částice vznikají z důvodu nízké difúzní rychlosti chromu v hliníkové matici a kvůli své nízké rozpustnosti působí proti růstu zrna fáze (Al). [1, 5, 6]

Přídavek chromu obvykle nepřesahuje 0,35 hm. % [5], protože spolu s železem, titanem a manganem tvoří hrubé tvrdé fáze. Čím je obsah těchto prvků vyšší, tím méně chromu může být ve slitinách přítomno. Zmíněné fáze totiž negativně ovlivňují korozní odolnost⁷ a způsobují problémy při válcování. Přídavek tohoto prvku má výrazný dopad na elektrickou vodivost hliníkových slitin. [5]

⁵ Např. [11, 12] udávají hodnotu 2 hm. % zirkonia.

⁶ Například pro hi-tech materiály v leteckém průmyslu.

⁷ V některých slitinách hliníku může ale chrom korozní odolnost zvyšovat viz [1].

2.2.2.9 Titan

Titan se do slitin hliníku přidává jako očkovač za účelem zjemnění zrna. Zjemňující efekt mají do taveniny vnesené částice Al_3Ti , jež jsou rozpustné v hliníkové matici. Pokud by se však do slitin přidával samotný titan, výsledný efekt zjemnění zrna by nebyl tak výrazný. Účinnějším očkovačem je titan v kombinaci s bórem. V tavenině se vytvoří nerozpustné TiB_2 částice, které tvoří přednostní místa nukleace a tím podporují výsledné zjemnění struktury. Přidáním titanu ale dochází ke snížení elektrické vodivosti. Na druhou stranu zlepšuje svařitelnost – zabraňuje praskání ve svarech. [1, 5]

2.2.2.10 Bór

Bór je rovněž využíván jako očkovač přispívající ke zjemnění zrna. I když může být přidáván samostatně (jako v matici rozpustná částice AlB_2 , přidává se v kombinaci s titanem obvykle v poměru $\text{Ti}:\text{B} = 5:1$). [2, 5, 14, 15]

Tento prvek příznivě ovlivňuje elektrickou vodivost⁸. Do taveniny hliníku se leguje ve formě předslitiny Al-B (3–8 hm. % bóru). Bór vytvoří precipitáty (boridy) s přechodovými prvky (titan, chrom, zirkonium, vanad...), které výrazně zhoršují vodivost, pokud jsou rozpuštěny v tuhém roztoku. Vyloučením přechodových prvků, které jsou běžně přítomny v hliníku jako přirozená nečistota, ve formě fází k výraznému zhoršení vodivosti nedojde. Navíc má velký účinný průřez pro zachyt tepelných neutronů, proto se přidává do některých hliníkových slitin aplikovaných v jaderném průmyslu. [2, 5, 14]

2.2.2.11 Uhlík

Uhlík se ve slitinách hliníku obvykle vyskytuje jako nečistota tvořící karbid Al_4C_3 . Z tohoto pohledu je nežádoucí příměsí. Uhlík je ale schopen tvořit karbidy s titanem (částice TiC), čehož se rovněž využívá pro zjemnění zrna hliníkových slitin, a to zvláště u těch, které jsou náchylné na tzv. „poisoning efekt“ (např. slitiny se zirkoniem). Do taveniny se zavádí ve formě předslitiny Al-Ti-C . [5, 15]

⁸ Bór je jedním z hlavních legujících prvků v elektrovedném hliníku.

2.2.3 Binární diagram Al–Mn

Binární systém Al–Mn je velice komplikovanou soustavou s celou řadou vznikajících intermetalických sloučenin, což jsou obvykle produkty peritektických a peritektoidních reakcí. Všechny význačné body a reakce binárního systému Al–Mn udává Tabulka 4 [2, 16]:

Tabulka 4 Význačné body a reakce systému Al–Mn [2, 16]

Reakce	Složení [at. % Mn]			Teplota [°C]	Typ reakce
$\text{tav} \leftrightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_6\text{Mn}$	1,00	0,62	14,20	658	eutektická
$\text{tav} + \mu \leftrightarrow \text{Al}_6\text{Mn}$	2,40	19,00	14,20	705	peritektická
$\text{tav} + \text{Al}_{11}\text{Mn}_4(\text{VT}) \leftrightarrow \mu$	15,20	25,00	20,80	923	peritektická
$\text{tav} + \gamma_1 \leftrightarrow \text{Al}_{11}\text{Mn}_4(\text{VT})$	23,20	30,00	28,30	1002	peritektická
$\text{Al}_{11}\text{Mn}_4(\text{VT}) \leftrightarrow \mu + \text{Al}_{11}\text{Mn}_4(\text{NT})$	25,75	20,80	27,00	910	eutektoidní
$\text{Al}_{11}\text{Mn}_4(\text{VT}) \leftrightarrow \text{Al}_{11}\text{Mn}_4(\text{NT})$	-	27,00	-	916	kongruentní
$\text{Al}_{11}\text{Mn}_4(\text{VT}) \leftrightarrow \text{Al}_{11}\text{Mn}_4(\text{NT}) + \gamma_2$	28,20	27,00	31,80	895	eutektoidní
$\text{tav} + \gamma \leftrightarrow \gamma_1$	28,30	34,50	33,60	1048	peritektická
$\gamma_1 \leftrightarrow \text{Al}_{11}\text{Mn}_4(\text{VT}) + \gamma_2$	31,00	28,70	31,40	957	eutektoidní
$\gamma_1 + \gamma \leftrightarrow \gamma_2$	38,20	40,00	38,80	1191	peritektoidní
$\text{tav} + \varepsilon \leftrightarrow \gamma$	43,00	53,20	50,60	1165	peritektická
$\gamma \leftrightarrow \gamma_2 + (\beta\text{Mn})$	49,50	47,00	59,50	840	eutektoidní
$\varepsilon \leftrightarrow \gamma + (\beta\text{Mn})$	54,00	51,30	60,00	870	eutektoidní
$\text{tav} + (\delta\text{Mn}) \leftrightarrow \varepsilon$	59,00	63,00	60,00	1260	peritektická
$(\delta\text{Mn}) \leftrightarrow \varepsilon + (\beta\text{Mn})$	61,50	58,00	65,00	970	eutektoidní
$\text{tav} \leftrightarrow (\delta\text{Mn})$	-	80,30	-	1315	kongruentní
$(\delta\text{Mn}) + (\gamma\text{Mn}) \leftrightarrow (\beta\text{Mn})$	87,90	90,90	90,00	1071	peritektoidní
$(\gamma\text{Mn}) \leftrightarrow (\beta\text{Mn})$	-	94,00	-	1055	kongruentní
$\text{tav} \leftrightarrow \text{Al}$	-	0,00	-	660	tavení
$\text{tav} \leftrightarrow \delta\text{Mn}$	-	100,00	-	1246	tavení
$\delta\text{Mn} \leftrightarrow \gamma\text{Mn}$	-	100,00	-	1138	alotrop. mod.
$\gamma\text{Mn} \leftrightarrow \beta\text{Mn}$	-	100,00	-	1100	alotrop. mod.
$\beta\text{Mn} \leftrightarrow \alpha\text{Mn}$	-	100,00	-	727	alotrop. mod.

pozn.: VT – vysokoteplotní modifikace, NT – nízkoteplotní modifikace, tav - tavenina

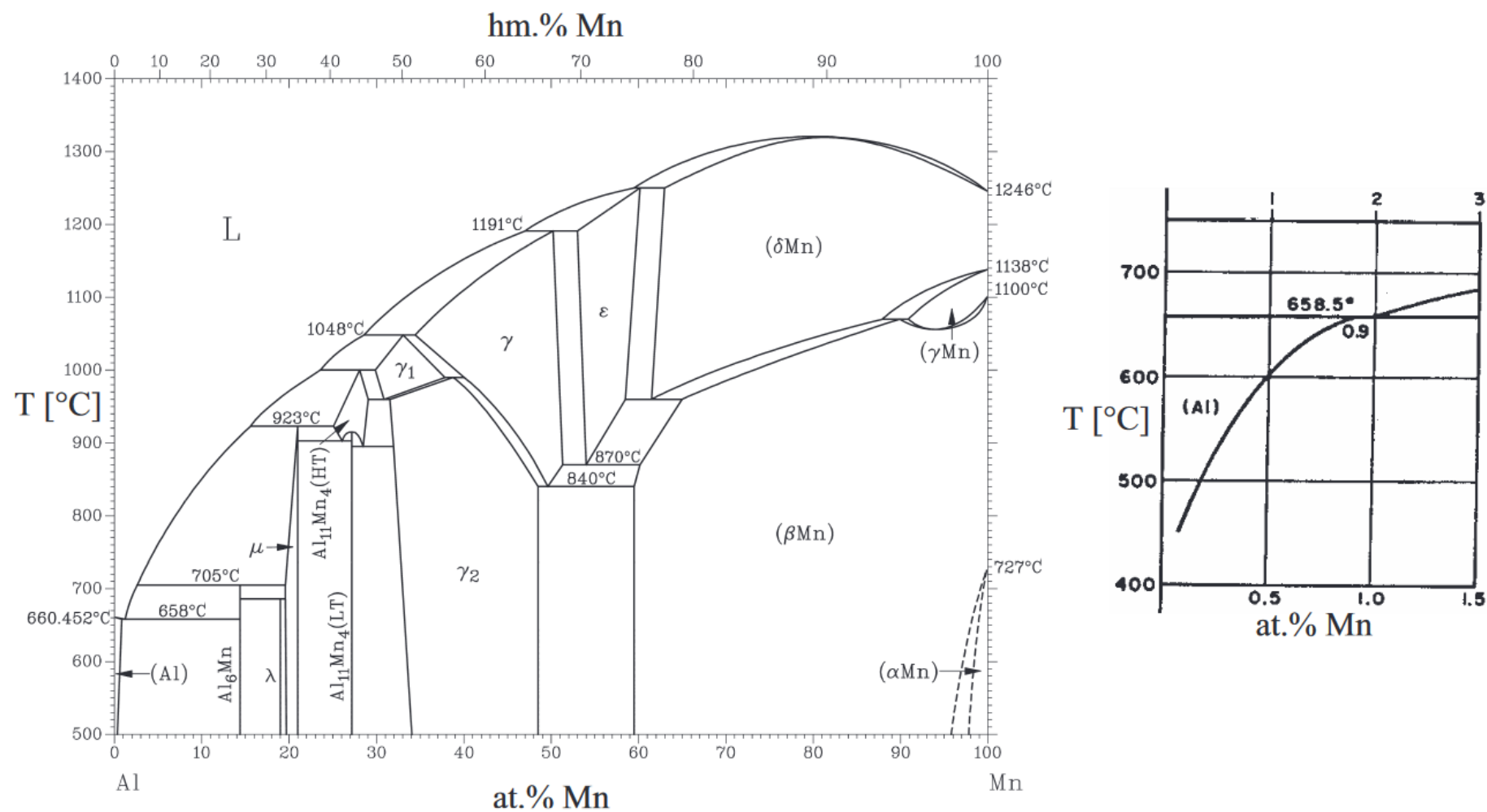
Binární diagram na Obr. 2 [2] zachycuje, že rozpustnost hliníku v manganu je vysoká (např. v β -Mn se podle binárního diagramu rozpustí více než 40 % Al ve formě tuhého roztoku). Obráceně tomu tak není, maximální rozpustnost manganu v tuhém roztoku hliníku (označuje se jako fáze (Al)) je podstatně nižší. Maximální rozpustnosti je dosaženo při teplotě 658,5 °C [2], což je teplota eutektické reakce. Odborná literatura se liší v tom, kolik manganu je schopno rozpustit se v (Al). Jsou udávány hodnoty od 0,62 at. % (\approx 1,25 hm. %) [16] až po 1,82 hm. % (\approx 0,90 at. %) [1].

Z hlediska slitin hliníku má v binárním diagramu pro technickou praxi význam pouze oblast do 1,00 at. % manganu (platí to i pro slitiny řady 3xxx), která je na Obr. 2 [2] ve výřezu na pravé straně. Z obrázku je patrné, že se s klesající teplotou snižuje i množství manganu rozpuštěného v tuhém roztoku. Tato hodnota klesá od 0,90 at. % [2] při teplotě eutektické reakce (658,5 °C [2]) téměř k nule při teplotě 20 °C.

Z toho vyplývá, že slitiny na bázi Al–Mn nebudou tvořeny pouze tuhým roztokem (Al), ale směsí tuhého roztoku (Al) a intermetalické sloučeniny s chemickou konstitucí Al_6Mn [2].

Výše uvedené však platí přesně pouze pro čistě binární systém Al–Mn, tzn. hliník a mangan jsou jedinými prvky ve slitině. Technicky využívané slitiny řady 3xxx obsahují kromě hliníku a manganu i další legující a příměsové elementy, které posouvají body a křivky binárního diagramu Al–Mn. Navíc budou kromě výše uvedených fází vznikat i další intermetalické sloučeniny se složitou stechiometrií. Pro přesný popis těchto vícesložkových soustav je nutná aplikace složitějších ternárních a kvaternárních diagramů, které zohledňují vliv dalších prvků, zejména pak železa, křemíku nebo mědi [1, 2].

Binární systém Al–Mn je na Obr. 2 [2]:



Obr. 2 Binární diagram Al–Mn (pozn. vpravo je ve výřezu zvětšená oblast s eutektickou reakcí, která je důležitá pro studium slitin řady 3xxx) [2]

2.2.4 Fázové složení

Jak již bylo popsáno výše a jak je rovněž patrné z binárního diagramu Al–Mn, slitiny řady 3xxx jsou tvořeny dvěma základními fázemi. Je to jednak tuhý roztok (Al), dále potom precipitát Al_6Mn . Intermetalická sloučenina Al_6Mn má ortorombické uspořádání a hustotu $3090\text{--}3270\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ [2]. Fáze (Al) má strukturu kubickou plošně centrovanou (FCC), která je odvozená od struktury hliníku [2].

Přísady železa a křemíku se ve struktuře projeví přítomností fází $\text{Al}_6(\text{Mn},\text{Fe})$ (resp. $\text{Al}_{13}(\text{Fe},\text{Mn})_4$ v případě vyššího poměru Fe:Mn) a $\text{Al}_{12}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}$. Zirkonium pak spolu s hliníkem tvoří velmi jemné intermetalické částice Al_3Zr . [1, 2]

Očkováním předslitinou Al–Ti–B se do slitiny vnášejí částice (fáze) typu TiB_2 , kolem kterých se vytvoří fáze Al_3Ti . U předslitiny Al–Ti–C jsou to potom částice TiC . [1, 2]

Samozřejmě je nutné uvažovat i vliv příměsí jako jsou měď, zinek a další, které jsou ve struktuře zastoupeny. Vždy je tedy možnost tvorby složitých intermetalických sloučenin na obecné bázi Al–Zn, Al–Cu, Al–Mn–Cu ($\text{Al}_{20}\text{CuMn}_3$), Al–(Mn–Fe–Si–Zn–Cu–Zr)... [1, 2]

2.2.5 Vlastnosti slitin řady 3xxx

Hliníkové slitiny řady 3xxx se obecně řadí mezi tepelně nevytvrditelné slitiny. Úroveň mechanických vlastností je u nich v porovnání s jinými hliníkovými slitinami průměrná. Jsou velmi dobře tvarovatelné (lze je dobře válcovat). Navíc vynikají výbornou odolností vůči korozi. Pokud se již nějaký typ koroze uplatní, jedná se zejména o korozi důlkovou, která je u těchto slitin hlavním typem korozního napadení. [1, 2, 5, 6]

Vybrané mechanické vlastnosti slitiny EN AW-3003 (od níž je odvozena slitina diskutovaná v této práci) v závislosti na stavu tepelného zpracování udává Tabulka 5 [17]:

Tabulka 5 Mechanické vlastnosti slitiny EN AW-3003 v závislosti na tepelném zpracování [17]

Stav tep. zpracování	Mez kluzu $R_{p0,2}$ [MPa]	Mez pevnosti [MPa]	Prodloužení (plech tl. 0,64–1,20 mm) [%]
O	>35	95–130	23
H12	>85	120–160	4
H14	>115	140–180	3
H16	>145	165–205	3
H18	>165	>185	2

Pozn.: O – žíhaný stav; H12 – $\frac{1}{4}$ tvrdý stav; H14 – $\frac{1}{2}$ tvrdý stav; H16 – $\frac{3}{4}$ tvrdý stav; H18 – plně tvrdý stav. [18]

Další fyzikální vlastnosti slitiny EN AW-3003 udává Tabulka 6 [17]:

Tabulka 6 Fyzikální vlastnosti slitiny EN AW-3003 [17]

	Hustota [kg.m ⁻³]	Youngův modul [GPa]	Tepelná vodivost [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]	Elektrický odpor [nΩ.m]
EN AW-3003	2730	69	193	34

2.2.6 Využití a aplikace slitin řady 3xxx

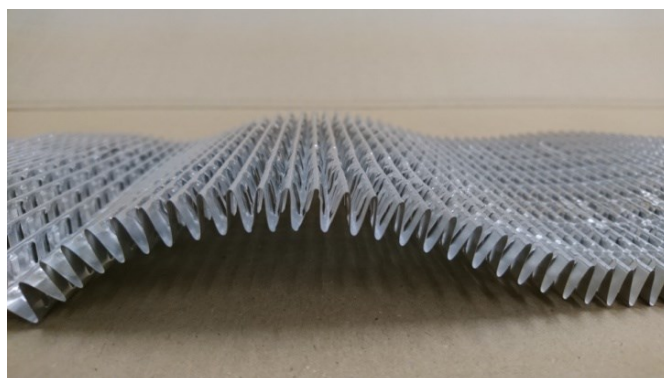
V technické praxi se ze slitin řady 3xxx používají ve větší míře pouze čtyři. Jedná se o slitiny: EN AW-3003, EN AW-3004, EN AW-3104 a EN AW-3105. Nacházejí uplatnění v potravinářském průmyslu (výroba fólií pro misky, nápojové plechovky), výrobě kuchyňského náčiní, chemickém průmyslu (zásobníky), automobilovém průmyslu (výměníky tepla), dopravě (dopravní značení, vlečky, kontejnery) i architektuře (střešní krytiny). K těmto aplikacím je předurčuje snadná zpracovatelnost a vysoká korozní odolnost. [1, 2, 4–6]

Slitina EN AW-3003+Zr je využívána pro výrobu vlnovců pájených tepelných výměníků v automobilovém průmyslu. Jednu z možných podob pájeného výměníku znázorňuje Obr. 3:



Obr. 3: Část pájeného výměníku (zdroj: fotoarchiv výrobce)

Na Obr. 4 je potom vstupní polotovar (tvarovaná fólie) pro výrobu vlnovců.



Obr. 4: Tvarovaná fólie (vlnovec) pro pájený výměník (zdroj: fotoarchiv výrobce)

2.3 Nukleace a krystalizace

2.3.1 Nukleace

Proces, kdy vlivem změny podmínek v soustavě (v metalurgii zejména změny teploty) začínou v původní fázi vznikat zárodky fáze nové, označujeme jako nukleaci. Termodynamickou podmínkou nukleace je snížení energie systému (tzv. Gibbsovy energie). Nově vzniklá fáze musí být termodynamicky stabilnější než fáze původní (mít nižší Gibbsovu energii). [19]

Existují dva základní mechanismy nukleace – nukleace homogenní a nukleace heterogenní. Pro vznik nové fáze v té původní je totiž nezbytné, aby nově vznikající fáze vytvořila nejprve svůj vlastní povrch. Vytvoření vlastního povrchu je spojeno se spotřebou tzv. povrchové energie (E_s), jejíž velikost je úměrná velikosti nově vznikajícího povrchu. [19]

2.3.1.1 Homogenní nukleace

Při homogenní nukleaci dochází ke vzniku nové fáze v libovolném místě objemu fáze původní (vzniká celý povrch nové fáze). Energie pro vytvoření tohoto povrchu je velmi vysoká, a proto v praxi dochází k homogenní nukleaci pouze v minimálním počtu případů. [19]

2.3.1.2 Heterogenní nukleace

Energeticky výhodnějším způsobem nukleace je nukleace heterogenní. Při tomto způsobu nukleace vznikají zárodky nové fáze přednostně na již existujících površích, kterými mohou být stěny nádoby, vměstky, cizorodé částice nebo i částice tzv. očkovačů. Využitím již existujících povrchů se sníží energie potřebná k vytvoření nového povrchu vznikající fáze, a proto je tento způsob nukleace v reálných podmínkách zcela dominantní. [19]

2.3.2 Krystalizace

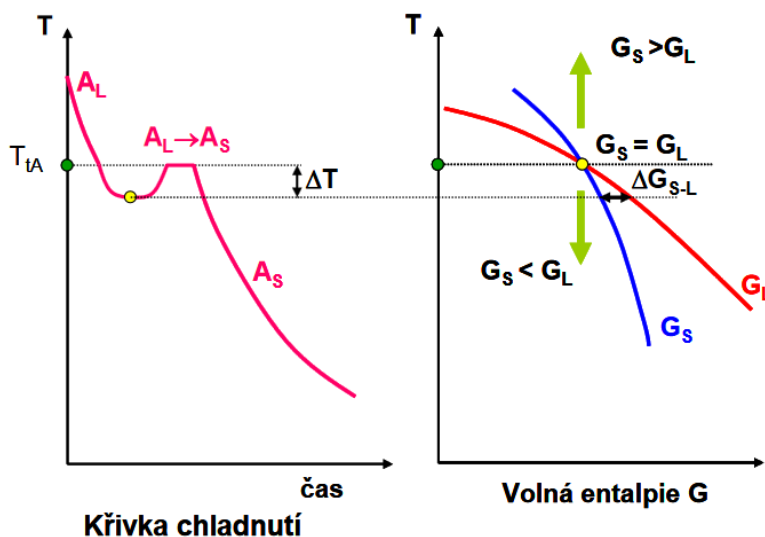
Krystalizace (tuhnutí) je jednou z forem nukleace. Při tomto procesu je původní (matečnou) fází tavenina v kapalném stavu, zatímco nově vznikající fáze je v tuhém stavu. Teoreticky může být krystalizace homogenní i heterogenní nukleací, nicméně v praxi se uplatňuje princip heterogenní nukleace. [19]

Zjednodušeně lze říci, že ke krystalizaci dojde, dosáhne-li teplota taveniny teploty tavení (T_t). Reálně je ale potřeba tuto teplotu podkročit a taveninu přechladit. Přechlazením taveniny vznikne energie, která odpovídá rozdílu Gibbsovy energie mezi přechlazenou taveninou a pevnou fází, která by již za těchto podmínek měla existovat. Tato energie se ozn. jako ΔG_{S-L} a je úměrná velikosti přechlazení. ΔG_{S-L} se přemění na povrchovou energii nové fáze, což dobře demonstruje Obr. 5 [19].

V levé části Obr. 5 je vynesena tzv. ochlazovací křivka jednosložkové soustavy, což je grafická závislost teploty soustavy na čase ochlazování. Křivka má charakteristický průběh. Teplota nejprve klesá (konvexní část křivky ozn. A_L), až dojde k podkročení teploty tavení. (v případě čistého hliníku za ideálních podmínek je teplota tavení $660,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ [2]). [19]

Po dosažení určitého přechlazení (ozn. zde jako ΔT) teplota začne růst, až opět dosáhne T_t . Již v průběhu tohoto růstu začnou vznikat zárodky nové fáze. Po opětovném dosažení teploty tavení proběhne přeměna zbytku taveniny na částice nové fáze (ozn. úsekem $A_L \rightarrow A_S$). Po proběhnutí kompletní transformace původní fáze na fázi novou začne teplota opět klesat (konvexní úsek ozn. A_S). [19]

V pravé části Obr. 5 je potom teplotní závislost volné entalpie (Gibbsovy energie). Červená křivka (ozn. G_L) udává Gibbsovu energii taveniny (kapalná fáze) a modrá Gibbsovu energii nově vznikající tuhé fáze (ozn. G_S). Při dosažení teploty tavení nastává situace, kdy jsou si Gibbsovy energie obou fází rovny. V grafu je rovněž vyznačen rozdíl ΔG_{S-L} . [19]



Obr. 5 Ochlazovací křivka (vlevo) a teplotní závislost Gibbsovy energie (vpravo) jednosložkové soustavy (19)

Slitiny hliníku jsou soustavami vícesložkovými. Proto je nutné poznamenat, že na ochlazovacích křivkách se mohou projevit jiné prodlevy (izotermické úseky) než pouhá krystalizace, které značí probíhající přeměny – např. eutektickou přeměnu v systému Al–Mn. Rovněž u velké části hliníkových slitin dochází k poklesu rozpustností legujících prvků v tuhém roztoku se snižující se teplotou. Výsledkem tohoto procesu je, že se v systému Al–Mn při ochlazování část fáze (Al) transformuje na Al_6Mn (resp. jiné fáze). Toto by se na ochlazovací křivce mělo projevit existencí konkávního úseku. V praxi však tento transformující se podíl může být tak malý, že na experimentálně změřené křivce ochlazování nemusí být patrný. [19]

2.4 Očkování

2.4.1 Očkovací proces a zjemnění zrna

Jak bylo napsáno v předchozí kapitole, krystalizace (resp. solidifikace) kovů, včetně hliníku a jeho slitin, probíhá formou heterogenní nukleace. Tzn. že tavenina přichází do styku s cizorodými povrchy, které jsou přednostním místem nukleace (vzniku) zárodků pevné fáze. Čím je těchto cizorodých povrchů více (např. cizorodé částice, vměstky, stěny nádoby...), tím snadněji heterogenní nukleace probíhá. Důvodem je nižší potřebná povrchová energie nově vznikající fáze, a tím i menší potřebné podchlazení taveniny. [2, 15, 19]

Z tohoto důvodu se do tekutého kovu často záměrně zavádí cizorodé částice ve formě drátu z vhodné předslitiny. Tento proces se označuje jako očkování. Výsledná struktura je poté jemnozrnější a vyznačuje se tedy vyššími hodnotami mechanických vlastností. [2, 15, 19]

2.4.2 Vliv očkování na mechanické vlastnosti

Pevnost a plasticita jsou v materiálové vědě někdy vnímány jako do jisté míry antagonisticke vlastnosti materiálu. Zvýšení plasticity obvykle znamená snížení pevnostních vlastností, a naopak zvýšení pevnostních vlastností obvykle indikuje nižší plasticitu. Na moderní materiály, hliníkové slitiny nevyjímaje, jsou však kladeny čím dál vyšší nároky na vysokou pevnost i dobrou plasticitu. Jednou z mála metod, které podporují zvýšení obou těchto vlastností, je zjemnění zrna, čehož se u tvářených hliníkových slitin dosahuje zejména očkováním.

Se zmenšující se velikostí zrna roste velikost plochy hranic zrn. Hranice zrn jsou plošnými poruchami krystalové mřížky, které jsou významnou překážkou pro pohyb dislokací. A právě omezením mobility dislokací dochází k nárůstu pevnostních vlastností materiálu. Mez kluzu je pak podle Hall-Petchova vztahu (1) [20] nepřímo úměrná druhé odmocnině velikosti zrna:

$$R_{p0,2} = \sigma_i + \frac{k_y}{\sqrt{d}} \quad (1) \quad [20]$$

kde $R_{p0,2}$ je napětí na smluvní mezi kluzu (smluvní mez kluzu), σ_i je Peierls-Nabarrovo napětí nutné pro pohyb dislokace v dokonalém krystalu (materiálová konstanta), k_y je součinitel úměrný napětí, který zohledňuje napětí nutné pro překonání mezikrystalového rozhraní dislokací, a d udává střední velikost zrna. [20]

Vyšší mez kluzu v praxi znamená vyšší napětí, od kterého se materiál začne plasticky deformovat, a tedy podle vztahu (1) menší velikost zrna znamená vyšší mez kluzu, a tedy i vyšší pevnostní vlastnosti materiálu. [20]

Na druhou stranu probíhá difúze po hranici zrn mnohem snáze, než objemem zrn, a hranice zrn tedy tvoří tzv. „kanály vysoké difuzivity“. Po hranicích zrn se tedy budou snadněji pohybovat vakance, interstice a další poruchy krystalové mřížky včetně dislokací při plastické deformaci. V praxi vykazují jemnozrnné materiály menší deformační odpor, a tudíž i menší náchylnost ke vzniku trhlin při plastické deformaci (např. při tváření). [20, 21]

Odborná literatura [21] udává vztah (2), který vystihuje souvislost mezi velikostí zrna a koeficientem zdánlivé difúze (ten je přímo úměrný míře difúze):

$$D_{app} = D_1 + \frac{D_B \cdot \delta}{d}, (2) [21]$$

kde D_{app} je zdánlivý koeficient difúze, D_1 je difúzní koeficient bezdefektního materiálu, D_B je koeficient difúze podél hranic zrn, δ je efektivní tloušťka hranice zrna a d je střední velikost zrna. [20, 21]

2.4.3 Očkování hliníku a jeho slitin

U hliníku a jeho slitin je očkování taveniny velmi časté. Důvodem je snaha podpořit rovnoměrnou krystalickou strukturu, potlačit formování tzv. kolumnárních krystalů (válcovitý tvar) a samozřejmě také docílit co nejjemnozrnnější struktury s příznivými mechanickými vlastnostmi. Dále lze očkováním docílit lepších povrchových vlastností, lepšího ošetření středových segregací, vyšší strukturní homogenity a nižší anizotropie vlastností. [15, 22]

Ačkoli je v prostředí odborné veřejnosti obecně přijímanou teorií, že přidáním očkovadla do hliníkové slitiny se v kapalně fázi vytvoří přednostní místa pro heterogenní nukleaci, přesný fyzikálně-chemický mechanismus, jakým probíhá zjemnění zrna, zatím nebyl spolehlivě zjištěn a prokázán. Bezpochyby bude tato problematika v blízké budoucnosti předmětem intenzivnějšího výzkumu. [15]

V současné době nejběžněji přijímaný model uvažuje, že očkovadlo do struktury hliníkové slitiny vnese velmi velké množství nerozpustných anebo částečně rozpustných heterogenních zárodků, které začnou taveninu podchlazovat a vytvářet tak krystalizační centra pro zárodky tuhé fáze (Al). V praxi by se při zavádění očkovací předslitiny⁹ do taveniny, měly tyto zárodky uvolňovat a přecházet do taveniny při natavování předslitiny. [15]

⁹ Z technologických důvodů (lepší distribuce částic očkovadla, snazší zavádění do taveniny, apod.) se očkovadlo většinou přidává ve formě předslitiny s hliníkem.

Pro očkovaní hliníku a jeho slitin se používají zejména předslitiny na bázi Al–Ti, Al–Ti–B a Al–Ti–C. Všechny tyto typy používaných očkovacích předslitin obsahují titan, který rozpustný v hliníku brání růstu zrna fáze (Al) [15]. Ten tvoří s hliníkem částice Al_3Ti , které jsou však rozpustné. Pouze malá část těchto částic se nerozpouští a vytváří ideální nukleační centra. Vznik těchto částic nebyl odborníky ještě uspokojivě objasněn. Předslitiny pouze na bázi Al–Ti (koncentrace Ti se pohybuje mezi 0,01–0,02 hm. % [15]) tedy nejsou příliš silnými očkovadly (nemají výrazný zjemňující účinek na strukturu). [15]

Z důvodu malého zjemňujícího (očkovacího) účinku samotného titanu byly vyvinuty předslitiny na bázi Al–Ti–B (většinou Al–5Ti–1B: 5 hm. % Ti, 1 hm. % B [15]). Do taveniny se z této předslitiny uvolňují částice TiB_2 s hexagonální strukturou s rozměrem 0,5–2,0 μm [15], které jsou nerozpustné nebo jen velmi málo rozpustné. Ty mají v kombinaci s Al_3Ti výrazně lepší zjemňující účinek. [15]

V poslední době byla vyvinuta předslitina na bázi Al–Ti–C, kde se obdobně jako u Al–Ti–B tvoří nerozpustné částice, těmi jsou tentokrát částice TiC . Ty v kombinaci s Al_3Ti opět zajišťují lepší zjemňující účinek. [2, 15, 23]

2.4.4 Očkovadla používaná při výrobě hliníkových slitin

Existuje řada prvků, u kterých byl potvrzen účinek na zjemnění zrna ve slitinách hliníku. Mezi tyto prvky se řadí zejména titan, bór, zirkonium, skandium, tantal, niob, hafnium, molybden, wolfram a vanad¹⁰ [24]. Nejúčinnějším běžně dostupným očkovadlem z těchto prvků je titan, který je zároveň nejvýhodnější i z ekonomického hlediska¹¹. Titan byl po dlouhou dobu hlavním očkovadlem používaným při výrobě hliníkových slitin. Během posledních 50 let však byla provedena řada výzkumů a bylo zjištěno, že očkovací účinek titanu je velmi podpořen přidáním určitého množství bóru. Záhy se proto začala používat slitina na bázi Al–Ti–B. Tato slitina se rychle rozšířila vzhledem ke své vysoké účinnosti. Nicméně i zde se objevují omezení. [2, 24, 25]

V poslední době se tak stále více začíná prosazovat očkovací předslitina na bázi Al–Ti–C (uhlík rovněž výrazně zvyšuje očkovací účinek titanu) a to zvláště u těch hliníkových slitin, které jsou při použití slitiny Al–Ti–B náchylné na tzv. „poisoning efekt“ a vznik hrubých klastrů částic TiB_2 (viz dále). S rozvojem techniky se navíc začala hledat další očkovadla např. v podobě elementárního bóru nebo očkovadla na bázi Al–Ti–B a Al–Ti–C, která obsahují určité množství kovů vzácných zemin. [2, 24, 25]

¹⁰ Každý prvek funguje jako efektivní očkovadlo až od určité koncentrace.

¹¹ Zejména u skandia, tantalu a hafnia je jejich použití velmi omezeno vysokou cenou.

2.4.4.1 Titan

Jak již bylo zmíněno výše, titan byl dlouhou dobu nejpoužívanějším očkovačem při výrobě hliníkových slitin. S hliníkem tvoří rozpustnou fázi Al_3Ti . Očkovací účinek titanu je velmi ovlivněn obsahem dalších prvků. Většina prvků tento účinek zvyšuje. Podle [24] způsobí snížení čistoty hliníku z 99,999 hm. % (5N) na 99,990 hm. % (4N) při stejném obsahu titanu o 100 % vyšší očkovací účinek. Prvky, které nejvíce zlepšují funkci titanu jako očkovače, jsou zejména bór a uhlík. Dalšími prvky pozitivně působícími na zjemnění zrna při očkování titanem jsou například: křemík, germanium (oba pouze do určité koncentrace), kovy alkalických zemin (beryllium, hořčík, vápník a stroncium) a prvky, které nejsou téměř vůbec rozpustné v tuhém roztoku hliníku. Mezi tyto prvky se řadí: olovo, cín, antimon, kobalt, bismut a indium. [24]

Existují však i prvky, které očkovací účinek titanu snižují a působí tzv. „poisoning efektem“, kterému je věnována samostatná kapitola. Mezi tyto prvky se řadí zejména zirkonium, chrom a mangan. [24]

Podle [24] lze účinek každého prvku vyskytující ho se v hliníkové tavenině očkované titanem charakterizovat jedním z následujících bodů:

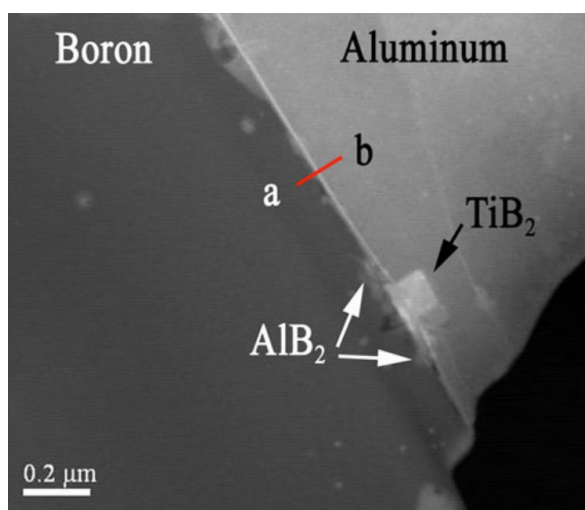
1. Vznikne účinnější nukleační centrum, než je Al_3Ti . Tato možnost je typická pro bór a uhlík, které způsobí vznik částic TiB_2 , $(\text{Ti},\text{Al})\text{B}_2$, nebo TiC .
2. Dojde ke vzniku ternární sloučeniny na obecné bázi $\text{Ti}(\text{Me},\text{Al})_3$, která má stejnou krystalovou strukturu jako Al_3Ti , ale nižší nukleační entropii. Rovněž zde dojde ke zvýšení očkovacího účinku. Příkladem prvků s tímto chováním jsou křemík a kovy alkalických zemin kromě hořčíku.
3. Dojde ke vzniku ternární sloučeniny na obecné bázi $(\text{Ti},\text{Me})\text{Al}_3$, což se projeví změnou mřížkového parametru a oproti Al_3Ti dojde ke snížení očkovacího účinku – „poisoning efektu“. Mezi prvky s tímto vlivem na titan patří např. zirkonium, chrom a mangan.
4. Na fázovém rozhraní tavenina–pevná fáze vznikne koncentrační gradient, který způsobí omezení růstu zrn fáze (Al), čímž dojde k výraznějšímu zjemnění zrna. Toto chování je typické pro prvky nerozpustné v (Al) jako jsou olovo, cín, antimon, kobalt a další. Stejně se chová i hořčík a železo.
5. Dojde k adsorpci ternárního prvku na povrchu krystalu, čímž dojde k omezení růstu zrna během krystalizace.

Velmi podobný vliv mají výše uvedené prvky na očkovací účinek předslitiny Al–Ti–B, kde však může navíc dojít k ovlivnění částice TiB_2 , například v případě zirkonia může dojít k „poisoningu“ vlivem vzniku částice $(\text{Ti,Zr})\text{B}_2$ ¹². Naopak očkovací účinek Al–Ti–B je výrazně podpořen přítomností zinku, křemíku¹³, železa a hořčíku, které omezují růst krystalů podle bodu 4. [24]

2.4.4.2 Bór

Do slitin hliníku může být jako očkovadlo přidána i předslitina na bázi hliník–bór, kdy je bór velmi jemně rozptýlen v základní hliníkové matici. Bór je však v hliníku rozpustný (tvoří se fáze AlB_2), takže jeho očkovací účinek není příliš velký, pokud je v tavenině přítomen sám. V komerčně vyráběných slitinách hliníku je však vždy přítomno i určité množství titanu (desítky až stovky ppm [26]). Díky tomuto titanu je možný vznik částic TiB_2 , které fungují jako účinná nukleační centra. [26]

Podle [26] titan v koncentraci nad 100 ppm zabraňuje rozpouštění bóru v (Al). Vzniká stabilní fáze TiB_2 , přes kterou difundují atomy hliníku a tvoří s bórem fázi AlB_2 . K difúzi atomů titanu podle [26] nedochází a titan se kumuluje před mezifázovým rozhraním hliník–bór. Situaci na daném mezifázovém rozhraní dobře dokumentuje Obr. 6 [26].



Obr. 6 Fázové rozhraní hliník–bór s vyznačenými fázemi TiB_2 a AlB_2 ¹⁴ [26]

Celkový obsah titanu by neměl přesáhnout peritektickou koncentraci (0,70 at. % [16]), aby nedošlo ke vzniku křehkých jehlic Al_3Ti [26]. Obsah tohoto prvku je vysoký zejména u recyklovaných materiálů, a proto se u nich očkování bórem může uplatnit jako náhrada za

¹² Toto tvrzení je v některých novějších zdrojích rozporováno viz kapitola 2.4.4.4.

¹³ Pouze do určité koncentrace.

¹⁴ Obrázek byl pořízen v rámci laboratorního experimentu, při kterém byla vlákna bóru ponechána v tavenině hliníku s obsahem 500 ppm titanu po dobu 15 minut a poté rychle vytažena. Tavenina měla teplotu 740 °C.

v současnosti nejpoužívanější očkovací předslitiny na bázi Al–Ti–B. Používání bóru jako očkovadla je ale v současné době zatím stále ještě ve fázi výzkumu a zkušenosti s ním mají spíše výrobci slévarenských hliníkových slitin (např. slitin A356 a A357). Nicméně podle některých zdrojů [2, 26] by měl být bór za specifických podmínek účinnějším očkovadlem, než současně používané slitiny na bázi Al–Ti–B. [26]

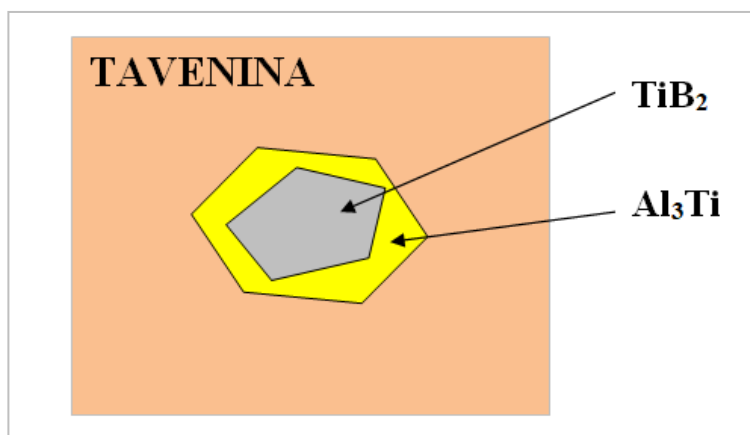
2.4.4.3 Slitiny na bázi Al–Ti–B

V současné době jsou nejpoužívanějšími očkovadly hliníku předslitiny na bázi Al–Ti–B. Jak již bylo zmíněno výše, vliv na zjemnění zrna zde mají rozpustné částice Al_3Ti a nerozpustné částice TiB_2 . Místo TiB_2 se může v určitých případech (v případě použití předslitiny se speciální chemickou konstitucí – např. Hydloy) tvořit směsná částice $(\text{Al,Ti})\text{B}_2$ ¹⁵. [23] Na základě provedených výzkumů jsou uvažovány dva základní děje, které mají být zodpovědné za zjemnění zrna hliníkových slitin při použití Al–Ti–B [26]:

1. Faktor omezení růstu, který je vysvětlován průběhem difúzních dějů (difúze rozpuštěných atomů), které probíhají na fázovém rozhraní tavenina–pevná fáze.
2. Očkováním podmíněná heterogenní nukleace, jež vysvětluje zjemnění zrna vznikem nerozpustných nukleačních center v tavenině.

Převážná část odborné veřejnosti zastává názor, že zásadní vliv na zjemnění zrna při použití očkovadla na bázi Al–Ti–B mají vznikající nerozpustné částice TiB_2 , které tvoří primární nukleační centra. Nicméně experimentální výsledky naznačují, že kolem částice TiB_2 nezačíná krystalizace fáze (Al), ale nejprve kolem částic TiB_2 vznikne tenká oblast fáze Al_3Ti . Teprve na povrchu této fáze začne probíhat přednostní krystalizace fáze (Al) z taveniny. [26]

Tento model schematicky znázorňuje Obr. 7:



Obr. 7 Schematické znázornění vzniku fáze Al_3Ti na částici TiB_2 (vznik nukleačního centra)

¹⁵ Podle [25] je sice fáze $(\text{Al,Ti})\text{B}_2$ termodynamicky stabilní, ale reálně se systém chová, jako by existovaly dvě samostatné sloučeniny AlB_2 a TiB_2 .

Některé starší prameny udávají, že je možná i krystalizace (Al) přímo na částicích TiB₂. I když výsledky provedených experimentů naznačují, že je pravděpodobnější model reprezentovaný Obr. 5, tedy nukleace fáze (Al) až na fázi Al₃Ti, není tento problém ještě uspokojivě dořešen a bezpochyby bude v této oblasti probíhat intenzivní výzkum. [26]

Očkovací účinek však nezávisí pouze na kvalitativním složení předslitiny, ale i na jejím kvantitativním složení a podle Stokesovy rovnice¹⁶ i na velikosti částic očkovadla [23]:

$$t = \frac{18\eta}{g(\rho_{\text{částice}} - \rho_{\text{tavenina}}) \cdot d^2} \cdot S, \quad (3) [23]$$

kde **t** je čas potřebný pro usazování, **η** je dynamická viskozita taveniny, **g** je gravitační zrychlení, **ρ_{částice}** je hustota částic očkovadla, **ρ_{tavenina}** je hustota taveniny, **S** je vzdálenost přemístění částice a **d** je střední velikost zrna.

Částice TiB₂ mají totiž výrazně vyšší hustotu (cca 4,5 g.cm⁻³ [23]) než tavenina hliníku (cca 2,3 g.cm⁻³ [23]). Z toho vyplývá, že částice TiB₂ budou mít tendenci v tavenině klesat a tvořit klastry (shlukovat se). Tento jev lze chápat jako obecně nežádoucí, protože účinek očkování závisí na rovnoměrné distribuci částic v tavenině a na jejich vysokém počtu. Podle rovnice (3) bude s menší velikostí zrna spojen delší čas usazování, a tedy i vyšší očkovací účinek. U částic (Al,Ti)B₂ by usazování mělo být pomalejší vzhledem k jejich nižší hustotě oproti TiB₂ [23].

V [23] byly zkoumány způsoby usazování TiB₂ a (Al,Ti)B₂ částic různých velikostí v tavenině komerčně čistého hliníku při použití předslutin uvedených v Tabulce 7 [23]:

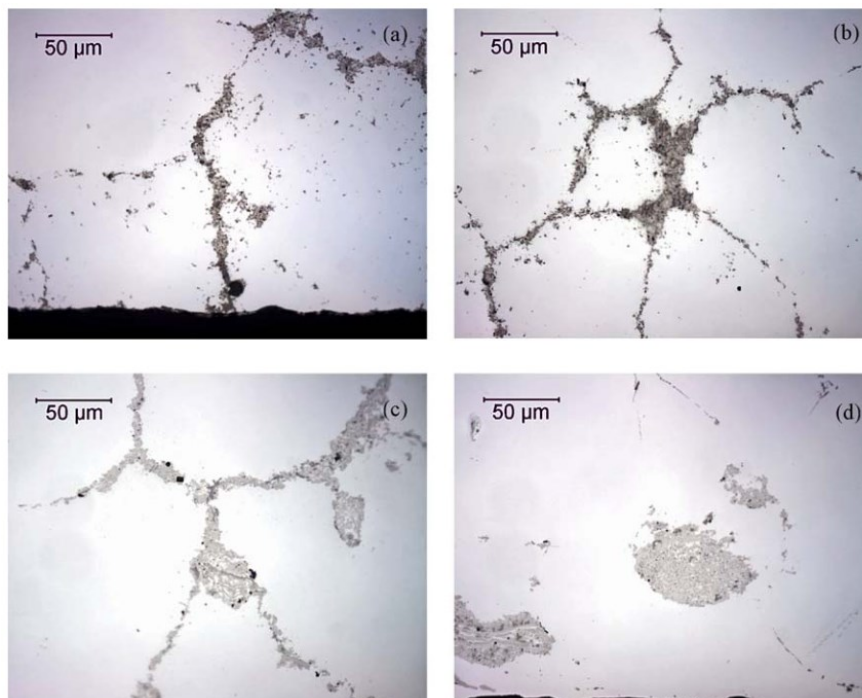
Tabulka 7 Charakteristika běžně dostupných předslutin na bázi Al–Ti–B [23]

Komerční název	Chemické složení	Velikost částic [μm]	Přítomné částice
TiBor	Al–5Ti–1B	1,00	TiB ₂
Hydloy	Al–1,2Ti–0,5B	2,00–3,00	TiB ₂
TiBloy	Al–1,6Ti–1,4B	0,05–1,00	(Al,Ti)B ₂

Výsledek experimentu v [23] potvrdil, že částice menších rozměrů se usazují déle. Dále bylo zjištěno, že částice tvoří velké klastry na hranicích zrn (Al), což má negativní vliv na očkování, protože se zhoršuje rovnoměrnost distribuce částic. Nicméně [23] nepotvrdila hypotézu, že se částice (Al,Ti)B₂ budou usazovat, vlivem své nižší hustoty, déle než TiB₂, protože v tavenině byly objeveny velké klastry těchto částic bezprostředně po zavedení očkovadla do taveniny. [23]

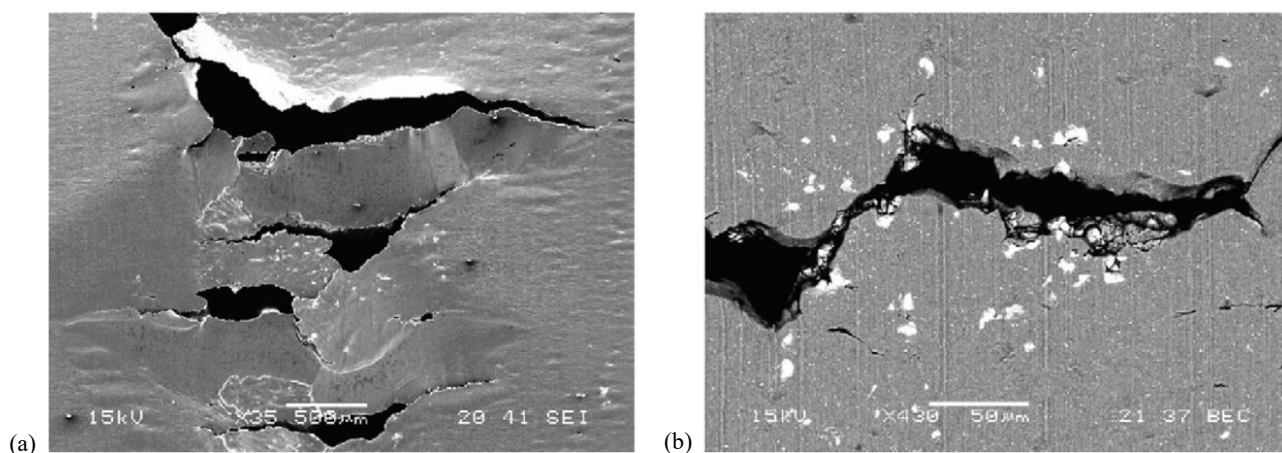
¹⁶ Částice očkovadla nemají kulový tvar, a proto nebudou platit přesně výsledky získané aplikací tohoto vztahu. Nicméně tento vztah je pro přibližné porovnání rozdílů mezi chováním očkovacích částic dostačující. [23]

Tvar klastrů částic očkovadla v dále nezpracované tavenině dobře demonstruje Obr. 8 [23]. Je vidět, že se klastry částic TiB_2 usazují zejména na hranicích zrn fáze (Al).



Obr. 8 Tvary klastrů (tmavá fáze) v komerčně čistém hliníku (světlá fáze) pro očkovací předslitiny [23]:
(a) TiBor, (b) Hydloy, (c) TiBloy, (d) Tibloy bezprostředně po zavedení očkovací předslitiny

[26] udává, že vznik hrubých klastrů TiB_2 částic se negativně projevuje zejména při válcování fólií velmi tenkých tloušťek, kdy dochází ke vzniku povrchových vad. Podle [27] je aglomerace částic TiB_2 dále podpořena reakcí mezi klastry TiB_2 a oxidem Al_2O_3 . I když je velikost klastrů relativně malá, jsou oproti houževnaté a tvárné hliníkové matici nedeformovatelné. Proto se v páscech mohou vyskytnout defekty, které při vyválnování na tloušťku fólie způsobí vznik trhlin ve tvaru V. Tyto trhliny lze vidět na Obr. 9 [27]:










Obr. 9 Díry ve fólii ze slitiny AA 1200 způsobené klastry TiB_2 v původně odlitých páscech [27]
a) reálná podoba; b) projekce ve zpětně odražených elektronech

Pro možnost válcování fólií proto musí být očkovací proces řádně ošetřen. Musí být očkováno pouze omezené množství předslitiny a tavenina musí před odlitím projít efektivní filtrací (používá se soustava keramických filtrů v licím korytě). Je-li vše správně zajištěno, lze vyválnovat i fólie s tloušťkou pod 10 μm . [27]

Předslitiny na bázi Al–Ti–B používané k očkování slitin hliníku se vyrábějí reakcí hliníkové taveniny se solemi KBF_4 a K_2TiF_6 [26]. Jeden z výrobců očkovacích předslutin udává velikost TiB_2 částic ve své předslitině v rozmezí 1–2 μm [28]. Velikost částic Al_3Ti je řádově asi 25x větší a stejný výrobce u nich udává velikost 30–50 μm [28]. Komplexní chemické složení vybraných, komerčně vyráběných, předslutin včetně formy, ve které se dodávají, názorně zachycuje Tabulka 8 [28]. Obsahy prvků jsou uvedeny v hm. %, obsah hliníku tvoří zbytek do 100 %:

Tabulka 8 Chemické složení vybraných předslutin na bázi Al–Ti–B [28]

Slitina	Označení	Barevný kód	Ti	B	Si	Fe	V	Ostatní jedn.	Ostatní celk.	Forma
1.6% Ti - 1.4% B			1.30-2.20%	1.10-1.70%	0.20%	0.30%	0.20%	0.03%	0.10%	Houska, Profil, Ingot, Puk, Tyč
3% Ti - 1% B	AA-H2214		2.80-3.40%	0.70-1.10%	0.20%	0.30%	0.05%	0.03%	0.10%	Houska, Profil, Ingot, Puk, Tyč
	CEN-92250		2.70-3.50%	0.80-1.20%	0.30%	0.30%	0.20%	0.04%	0.10%	
5% Ti - 0.1% B	AA-H2201		4.50-5.50%	0.10-0.20%	0.30%	0.35%	0.25%	0.03%	0.10%	Houska, Profil, Ingot, Puk, Tyč
5% Ti - 0.2% B	AA-H2207		4.50-5.50%	0.15-0.25%	0.30%	0.35%	0.25%	0.03%	0.10%	Houska, Profil, Ingot, Puk, Tyč
	CEN-92252		4.50-5.50%	0.15-0.25%	0.30%	0.30%	0.25%	0.04%	0.10%	
5% Ti - 1% B	AA-H2252		4.50-5.50%	0.80-1.20%	0.20%	0.30%	0.20%	0.03%	0.10%	Houska, Profil, Ingot, Puk, Tyč
	CEN-92256		4.50-5.50%	0.90-1.10%	0.30%	0.30%	0.20%	0.04%	0.10%	

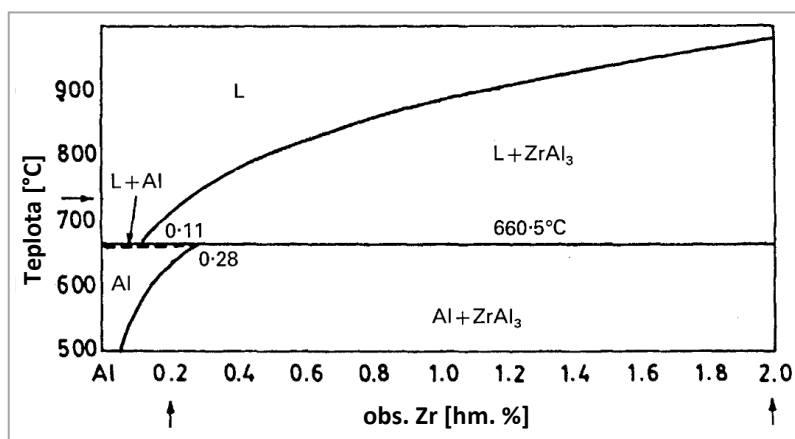
2.4.4.4 Poisoning efekt

Jak již bylo zmíněno, některé prvky snižují očkovací účinek titanu a předslitiny Al–Ti–B, daný jev se v odborné literatuře označuje jako tzv. „poisoning efekt“ (nebo jenom „poisoning“). Starší literatura [24] řadí mezi tyto prvky zejména zirkonium, chrom a mangan. Oproti tomu některé novější práce [29] označují za prvky způsobující „poisoning efekt“ kromě zirkonia a chromu také křemík¹⁷ a vanad. Další práce [12] udávají i lithium¹⁸. V této práci je studována slitina EN AW-3003 s obsahem zirkonia, která obsahuje mangan, zirkonium i chrom. U zirkonia je však „poisoning“ nejvýraznější, proto se práce dále zaměřuje na „poisoning“ způsobený zirkoniem.

¹⁷ Podle [12] nižší obsahy křemíku naopak očkovací účinek Al–Ti–B zvyšují, zatímco vyšší obsahy tohoto prvku jej snižují. Optimální obsah křemíku z pohledu očkování je podle [24] 0,3 hm. %.

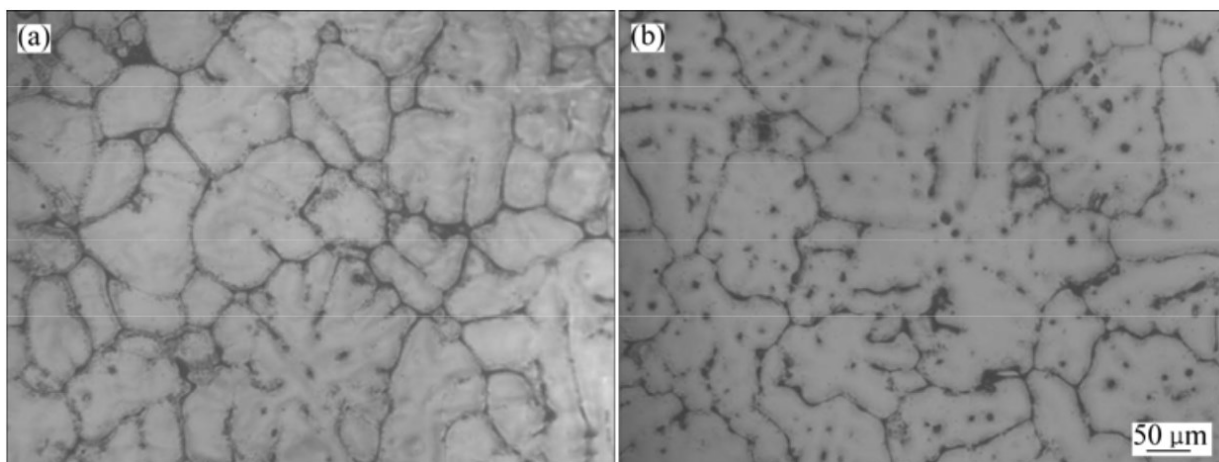
¹⁸ Lithium rovněž umocňuje „poisoning efekt“ zirkonia. [12]

Jak bylo uvedeno v kapitole 2.4.4.1 i zirkonium se řadí mezi prvky, které mají prokázaný očkovací účinek na hliníkové slitiny, a to přes fázi Al_3Zr . Tento účinek je i u slitin, které obsahují desetiny hm. % zirkonia, poměrně výrazný. Část binárního diagramu Al–Zr je na Obr. 10 [12]. Z diagramu je patrné, že při teplotě peritektické přeměny ($660,5^\circ\text{C}$ [12]) je maximální rozpustnost zirkonia v (Al) 0,11 hm. % [12] a s obsahem dalších prvků jeho maximální rozpustnost klesá. Zbytek zirkonia se poté vyloučí právě ve formě precipitátu Al_3Zr .



Obr. 10 Část binárního diagramu Al–Zr [12]

Bohužel zirkonium negativně interaguje s očkovací předslitinou Al–Ti–B. Přidáním dané předslitiny tedy nedojde k dalšímu žádoucímu zjemnění zrna fáze (Al), ale v případě vyššího množství zirkonia může dojít dokonce ke snížení očkovacího účinku. Výsledná struktura poté bude hrubozrnnější, což je nežádoucí. Daná skutečnost je dobře dokumentována Obr. 11 [29], kde je na Obr. (a) vidět původní struktura slitiny EN AW-7050 (0,11 % Zr) před očkováním a na Obr. (b) je vidět struktura po přidání 0,2 % očkovací slitiny Al–5Ti–1B. Z Obr. 11 je tedy patrné, že po přidání očkovačla došlo k nežádoucímu zhrubnutí zrna. Tento efekt lze potlačit pouze výrazným zvýšením množství očkovačla Al–Ti–B.



Obr. 11 Mikrostruktura slitiny EN AW-7050 [29]
(a) bez přidání očkovačla; (b) po přidání 0,2 % Al–5Ti–1B

Lze tedy konstatovat, že očkovaní pomocí Al–Ti–B (resp. titanu) a zirkonia není aditivní, ale je tomu přesně naopak. Podle [12] potlačuje zirkonium rozpuštěné v tavenině očkovací účinek fází Al_3Ti a TiB_2 . Naopak titan rozpuštěný v tavenině potlačuje očkovací účinek Al_3Zr . Míra „poisoning efektu“ tak bude závislá i na obsahu jiných prvků, zejména železa a křemíku, které snižují rozpustnost zirkonia v tavenině, čímž by měly „poisoning“ zpomalovat. Důležitým faktorem je i čas. S prodlužující se prodlevou mezi zavedením očkovačla do taveniny a krystalizací (doba výdrže na teplotě) roste i míra „poisoningu“. [12]

Přesný mechanismus, jakým „poisoning efekt“ způsobený zirkoniem probíhá, je stále předmětem intenzivního výzkumu. I když je obecně přijímanou teorií, že v rámci systému Al–Zr–Ti–B dochází k interakcím mezi částicemi Al_3Ti , TiB_2 a rozpuštěným zirkoniem (resp. fází Al_3Zr), nepadají mezi odborníky shoda v tom, jaká je přesná fyzikálně-chemická povaha těchto interakcí. [29]

Následující modely, které jsou uvedeny v [29], představují teorie snažící se vysvětlit problematiku „poisoning efektu“:

1. První model předpokládá substituci titanu v částicích TiB_2 a Al_3Ti zirkoniem. Vzniklé fáze Al_3Zr a ZrB_2 podle něj tvoří efektivní nukleační centra.
2. Druhý model předpokládá difúzi zirkonia do částic Al_3Ti a TiB_2 za vzniku ternárních fází $(\text{Ti}_{1-x}, \text{Zr}_x)\text{Al}_3$ a $(\text{Ti}_{1-x}, \text{Zr}_x)\text{B}_2$. Tyto ternární fáze poté mají mít nižší očkovací účinek.
3. Třetí model počítá s vytvořením velmi tenkého filmu fáze $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Zr}$ na fázi Al_3Ti , čímž dojde k omezení očkovacího účinku fáze Al_3Ti .

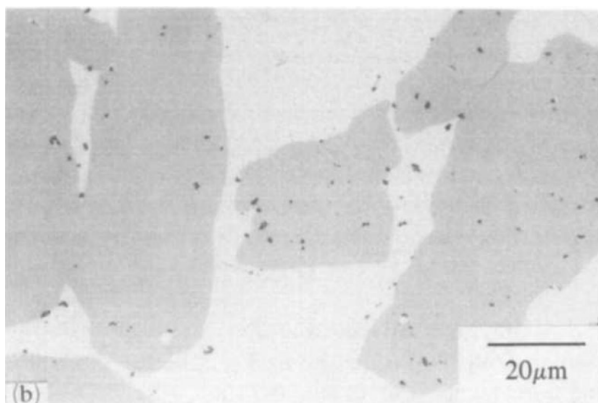
Snaha objasnit skutečný princip „poisoningu“ vedla autory [29] k analýze fází TiB_2 , Al_3Ti a Al_3Zr z pohledu krystalografie (využití Edge-to-Edge Matching Modelu). Autoři vycházeli z porovnání mřížkových parametrů a vzájemné krystalové orientace jednotlivých fází. Na základě získaných dat došli daní autoři k závěru, že krystalová struktura fází Al_3Ti a Al_3Zr je mnohem podobnější (existuje 6 vztahů vzájemné orientace mezi jejich mřížkami) než fází TiB_2 a Al_3Zr (existuje pouze 1 vztah vzájemné orientace mezi jejich mřížkami), a tudíž bude docházet pouze k interakci AlZr_3 s Al_3Ti nebo s rozpuštěným titanem. K interakci mezi fázemi TiB_2 a Al_3Zr by podle zjištěných závěrů docházet nemělo (případně mělo docházet pouze v minimální míře). [29]

Toto tvrzení je do jisté míry v rozporu s obecně přijímaným pohledem odborníků na „poisoning efekt“, protože by to v praxi znamenalo, že k „poisoningu“ bude náchylná i očkovací slitina na bázi Al–Ti–C. Ta je podstatnou částí odborné veřejnosti považována za imunní vůči „poisoningu“ (viz např. [30, 31]).

2.4.4.5 Slitiny na bázi Al–Ti–C

Koncentrace bóru v očkovací předslitině Al–Ti–B je relativně vysoká (např. u nejpoužívanější předslitiny Al–5Ti–1B se stř. obsah bóru pohybuje okolo 1 hm. %). Přidáním této předslitiny tedy vznikne relativně vysoké množství nukleačních center TiB_2 , z nichž ne všechna budou fungovat jako potenciální zárodky. Zbylá „nevyužitá“ nukleační centra se místo toho budou shlukovat (tvořit klastry). Po utuhnutí vytvoří tyto klastry hrubé inkluze, které jsou velmi obtížně deformovatelné (viz kapitola 2.4.4.3) a budou způsobovat děrovitost při válcování na nižší tloušťky. Odborníci proto hledají očkovadlo, které tento negativní jev omezí. Jako nejperspektivnější se v této oblasti zatím jeví předslitina na bázi Al–Ti–C, kde je obsah uhlíku obecně mnohem menší než obsah bóru v Al–Ti–B (často více jak 5krát). [32]

Přesný mechanismus, jak probíhá zjemnění zrna při použití slitiny Al–Ti–C, není stále zcela objasněn. Autoři [32] pomocí použití elektronové mikroskopie a EDX analýzy prokázali existenci fází Al_3Ti a TiC v očkovací předslitině Al–6Ti–0,02C. Mikrostrukturu této předslitiny, kterou lze pozorovat na optickém mikroskopu, vystihuje dobře Obr. 12 [32]. Na obrázku je vidět tmavší fáze Al_3Ti ve světlejší matrici fáze (Al). Nejtmavší mikročástice („tmavé tečky“) jsou nečistotami. Jedná se zejména o vanad a železo, což jsou pozůstatky z výroby předslitiny Al–6Ti–0,02C [32].



Obr. 12 Mikrostruktura očkovací předslitiny Al–6Ti–0,02C se světlejší fází (Al) a tmavší fází Al_3Ti [32]

Odborná obec uvažuje v zásadě dva možné způsoby, jakými probíhá nukleace fáze (Al) při použití očkovací předslitiny Al–Ti–C [22]:

1. Vzniká nukleační centrum obdobné jako u Al–Ti–B – na částici TiC se vytvoří mezivrstva Al_3Ti (případně fáze s obdobnou chemickou konstitucí) a teprve na ní dochází k nukleaci fáze (Al). Jedná se o původní a dnes méně často přijímanou teorii.
2. Nukleace je možná přímo na částici TiC . Mezivrstva Al_3Ti mezi TiC a (Al) nevzniká (viz např. [30, 31]), nicméně lze předpokládat i nukleaci na fázi Al_3Ti .

Další výhodou použití očkovadla Al–Ti–C je jeho odolnost vůči „poisoningu“, která je většinou odborné veřejnosti přijímána (viz např. [30, 31]), i když některé práce [29] tuto tezi částečně zpochybňují (viz kapitola 2.4.4.4). Podle [31] je však absence mezivrstvy Al_3Ti mezi fázemi TiC a (Al) důvodem proč k „poisoning“ efektu u Al–Ti–C nedochází.


Současné výzkumy naznačují, že je použití očkovadla Al–Ti–C namísto běžně používaného Al–Ti–B výhodnější i z jiných důvodů. Tato problematika je podrobně popsána v kapitole 2.4.4.8.

Podle [22] lze očkovací předslitinu na bázi Al–Ti–C vyrobit jedním z následujících způsobů:

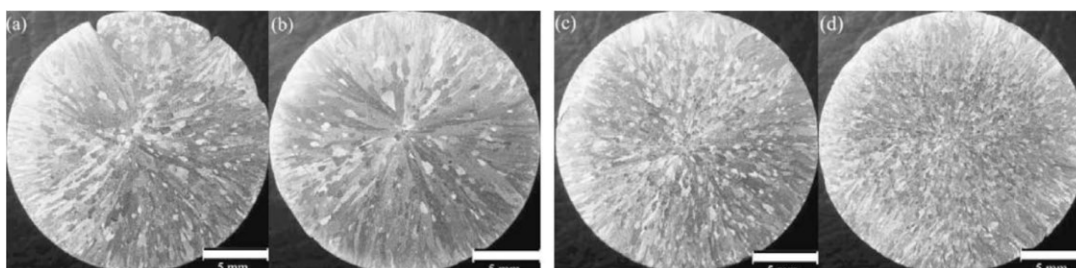
1. Roztavením směsi příslušných prvků.
2. Reakcí uhlíku s taveninou Al–Ti.
3. Reakcí roztaveného hliníku se solí K_2TiF_6 a grafitovým práškem.
4. Autokatalytickou vysokoteplotní syntézou.

Pro očkování slitin hliníku se z rodiny slitin na bázi Al–Ti–C v současné době používá zejména slitina Al–3Ti–0,15C, jejíž složení dokumentuje Tabulka 9 [33]. Tato slitina nahradila původně používanou slitinu Al–6Ti–0,02C [22].

Tabulka 9 Chemické složení očkovací předslitiny Al–3Ti–0,15C [33]

Slitina	Označení	Barevný kód	Ti	B	Si	Fe	B	V	Ostatní jedn. celk.		Forma
3% Ti - 0.15% C	AA-H2231		2.6-3.4%	0.08-0.22%	0.30%	0.30%	0.004%	0.30%	0.03%	0.10%	Tyč

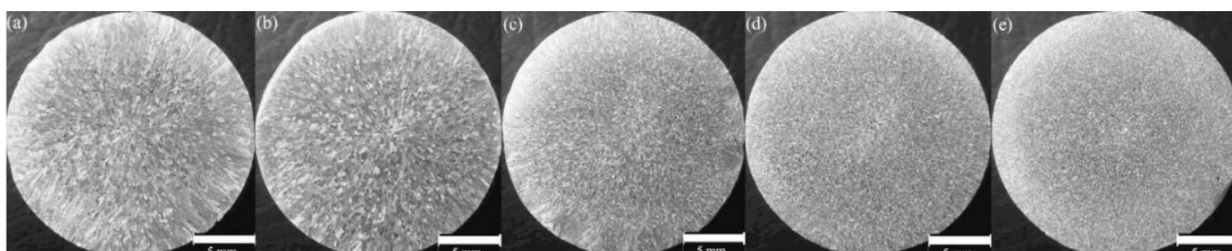
Autoři [22] dále uvádějí, že očkovací účinek předslitiny na bázi Al–Ti–C je silně závislý na výrobních podmínkách. Tuto skutečnost dobře demonstruje Obr. 13 [22], ze kterého je patrná makrostruktura komerčně čistého hliníku (slitina AA 1080) očkovaného předslitinou Al–3Ti–0,15C, která byla vyrobena přidáním uhlíku do taveniny Al–Ti při různých teplotách (t) a různých dobách výdrže na teplotě (τ).



Obr. 13 Slitina AA 1080 očkovaná slitinou Al–3Ti–0,15C při výrobních podmínkách očkovadla [22]: (a) $t = 900\text{ °C}$, $\tau = 10\text{ minut}$; (b) $t = 1300\text{ °C}$, $\tau = 10\text{ minut}$; (c) $t = 900\text{ °C}$, $\tau = 20\text{ minut}$; (d) $t = 1300\text{ °C}$, $\tau = 20\text{ minut}$;

Podle Obr. 13 lze říci, že předslitina Al–3Ti–0,15C vyrobená reakcí uhlíku s taveninou Al–Ti má lepší očkovací účinek, pokud její výroba probíhá při vyšší teplotě a delší době výdrže na teplotě. Vliv vyšší teploty souvisí se vznikem vyššího množství částic Al_3Ti a TiC. Autoři [22] nicméně zjistili, že vliv doby výdrže na teplotě je složitější, protože daná závislost nebyla potvrzena u některých dalších očkovacích předslutin na bázi Al–Ti–C, které mají jiný obsah uhlíku. [22]

Stejní autoři se dále zabývali účinností očkovacích předslutin s různým obsahem uhlíku. Obr. 14 [22] udává rozdíly v makrostruktuře slitiny AA 1080 při použití očkovadel s různým obsahem uhlíku. Všechna očkovadla byla přidána ve stejném množství (2,5 g očkovadla do 250,0 g taveniny) a vyrobena při stejných podmínkách ($t = 1200\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 20\text{ minut}$):



Obr. 14 Mikrostruktura slitiny AA 1080 po přidání [22]:
(a) Al–3Ti–0,15C; (b) Al–3Ti–0,30C; (c) Al–3Ti–0,45C; (d) Al–3Ti–0,60C; (e) Al–3Ti–0,75C

Z Obr. 14 je zřejmé, že s rostoucím obsahem uhlíku (při stejném obsahu titanu) roste očkovací účinek předslitiny Al–Ti–C. Obsah uhlíku v tavenině však musí být udržen v určitých mezích, aby nedošlo ke vzniku nežádoucích karbidů, které by degradovaly mechanické vlastnosti (viz kapitola 2.2.2.9). [22]

2.4.4.6 Očkovací slitiny na bázi Al–Ti–B+RE a Al–Ti–C+RE

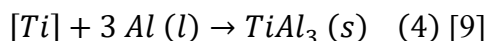
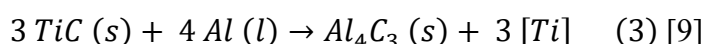
V poslední době se zejména v Číně experimentuje s očkovacími předslutinami na bázi Al–Ti–B a Al–Ti–C v kombinaci s kovy vzácných zemin jako jsou např. neodym nebo cer (resp. mischmetal). Tato očkovadla se jeví jako velmi nadějná, protože zjemňují zrna fáze (Al) výrazně více než čistě Al–Ti–B nebo Al–Ti–C (viz např. [34, 35]).

2.4.4.7 Potlačení očkovacího účinku částic TiC působením křemíku a dalších prvků

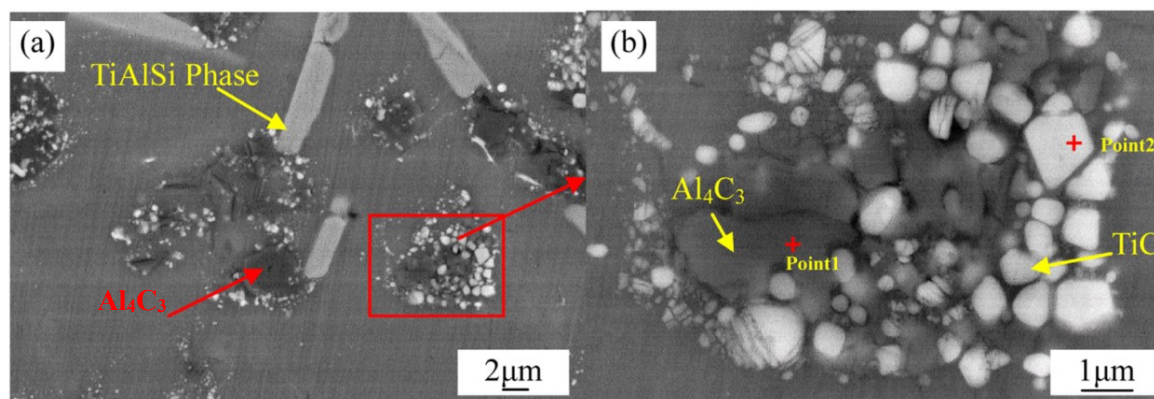
Používání očkovadla Al–Ti–C zaznamenává u výrobců hliníkových slitin stále větší popularitu. Toto očkovadlo se již nepoužívá pouze pro výrobu slitin náchylných na „poisoning“, ale nachází uplatnění i ve výrobě mnoha dalších hliníkových slitin. [9]

Zkušenosti výrobců s používáním očkovadla Al–Ti–C jsou veskrze pozitivní, nicméně bylo zaznamenáno, že předslitina Al–Ti–C vykazuje podstatně horší očkovací účinek u hliníkových slitin legovaných křemíkem, než je tomu u jiných slitin hliníku. To vedlo odbornou veřejnost k domněnce, že křemík inhibuje vlastnosti očkovadla Al–Ti–C. Podle odborníků dochází k jakési analogii „poisoningu“ vyskytujícího se u předslutin Al–Ti–B. [9]

Podle [9], která se zabývá problematikou očkování systému Al–12Si TiC částicemi, klesá očkovací účinek těchto částic při teplotě 700 °C s dobou jejich pobytu v tavenině, což je způsobeno jejich rozkladem. Pokud je ve slitině navíc přítomen křemík, dochází podle [9] k akceleraci tohoto procesu. Křemík totiž dokáže snadno zničit mřížkovou strukturu částice TiC. Na povrchu TiC částice nejdříve dojde k vytvoření vrstvy bohaté na křemík, poté tento křemík difunduje dovnitř fáze a způsobuje její rozklad. Reakční mechanismus výše uvedených dějů udávají rovnice (3) a (4) [9]:



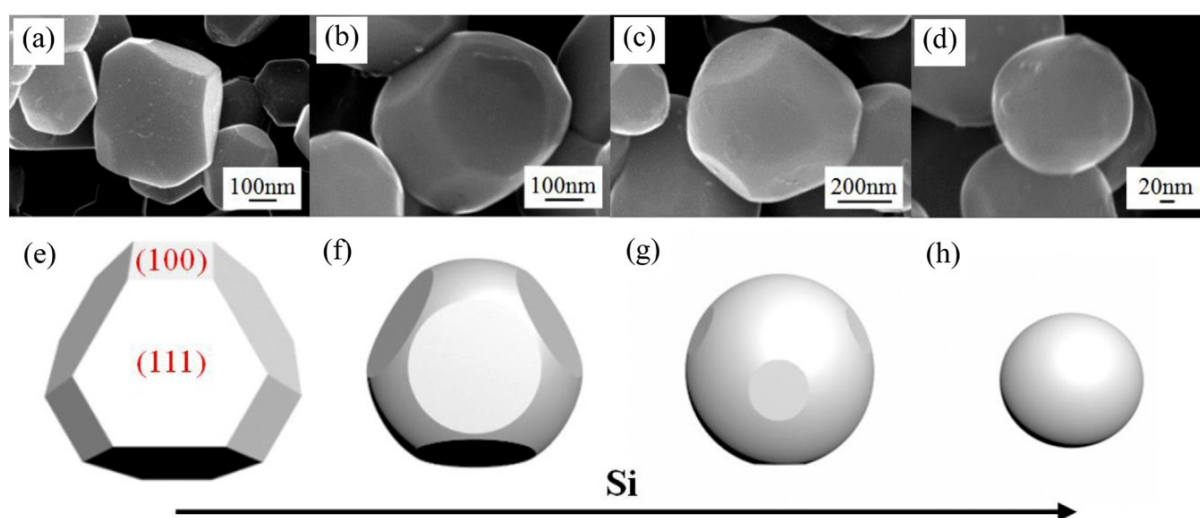
Z reakčního schématu je patrné, že dochází k rozkladu částice TiC za vzniku karbidu Al_4C_3 a titanu, který se rozpouští v tavenině. Tento titan posléze reaguje s hliníkem za vzniku fáze TiAl_3 , která dále reaguje s křemíkem rozpuštěným v tavenině za vzniku stabilnější fáze TiAlSi , což dobře dokumentuje Obr. 15 [9] pořízený na SEM. Chemická konstituce fází byla stanovena pomocí EDS a XRD analýzy [9].



Obr. 15 Mikrostruktura slitiny Al–12Si očkované částicemi TiC [9]
(a) – globální pohled; (b) červeně ohraničená oblast Obr. (a) ve výřezu

Na Obr. (a) jsou vidět fáze TiAlSi a Al_4C_3 , které vzniknou rozkladem TiC částic. Na Obr. (b) je potom ve výřezu zvětšená oblast shluku částic TiC ohraničená na Obr. (a) červenou čarou. V okolí těchto částic jsou patrné velké oblasti s fází Al_4C_3 . [9]

Rozklad očkovacích částic TiC je podpořen jednak zvýšením obsahu křemíku ve slitině, dále potom prodlužující se dobou pobytu částic TiC v tavenině. Se zvyšujícím se obsahem křemíku popř. s prodlužující se dobou pobytu v tavenině mění částice TiC svoji morfologii z původního polyhedronu na tvar kulovitý a současně se zmenšuje jejich rozměr, až dojde k jejich úplnému vymizení. Tuto skutečnost demonstruje Obr. 16 [9], kde je na Obr. (a)–(d) vidět reálná proměna částic TiC v závislosti na rostoucí době jejich pobytu v tavenině a na Obr. (e)–(h) geometrická aproximace tohoto jevu. Červeným písmem jsou označeny krystalografické roviny význačné pro nukleaci. [9]



Obr. 16 Transformace částic TiC ve slitině Al-12Si v závislosti na délce pobytu částic v tavenině [9]
(a)–(d) reálná podoba částic TiC ; (e)–(f) geometrický model částic

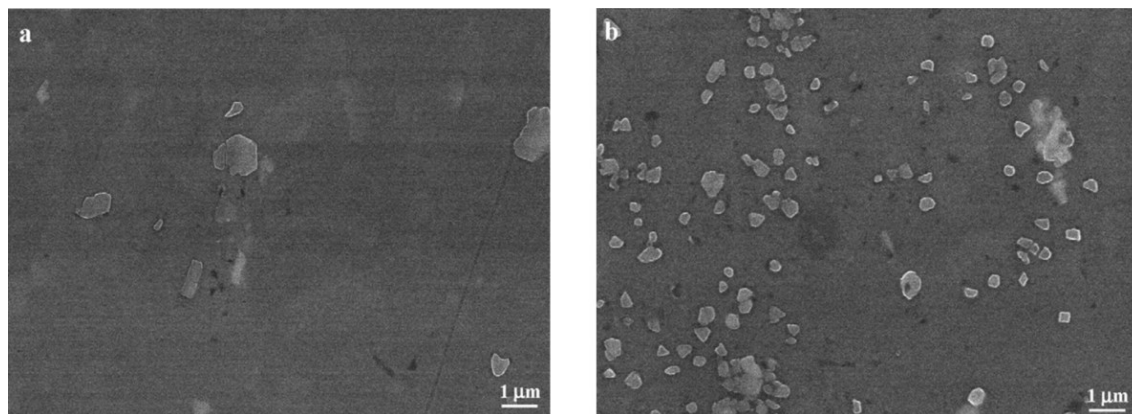
Z výše uvedeného tedy vyplývá, že použití očkovačla na bázi Al-Ti-C není vhodné pro slitiny, které jsou významně legovány křemíkem. [9] jako další prvky, které by mohly způsobit omezení očkovacího účinku TiC částic, označuje také nikl, fosfor a bór. Toto tvrzení však musí být ještě experimentálně ověřeno. [9]

2.4.4.8 Porovnání očkovadel na bázi Al–Ti–B a Al–Ti–C

Očkovací předslitina na bázi Al–Ti–B byla po dlouhou dobu zcela dominantním očkovadlem hliníkových slitin, a to vzhledem ke své vysoké účinnosti a cenové dostupnosti. Bohužel některé negativní aspekty použití této předslitiny, zejména pak shlukování částic TiB_2 za vzniku tvrdých inkluzí a náchylnost k „poisoning efektu“, donutily odborníky z oblasti materiálového vývoje hledat za tuto očkovací předslitinu alternativní náhradu. Tou může být očkovadlo na bázi Al–Ti–C, které není náchylné na shlukování částic TiC a také u něho nedochází ke klasickému „poisoningu“. [30, 31]

Rozdíl mezi těmito slitinami je už v samotném očkovacím mechanismu. U Al–Ti–B je nukleačním centrem částice TiB_2 , na které nejprve vznikne tenká vrstva Al_3Ti a teprve na této vrstvě dochází k nukleaci fáze (Al). Naproti tomu u Al–Ti–C odborníci předpokládají, že fáze (Al) nukleuje přímo na částicích TiC . Tudíž jsou fáze TiC a Al_3Ti na sobě do značné míry nezávislé (alespoň pokud se jedná o očkování). Podle [30] je právě toto důvodem, proč nedochází k tak výrazné aglomeraci (shlukování) částic TiC oproti TiB_2 a proč jsou nukleační centra TiC odolná vůči „poisoning“ efektu. [30, 31]

Autoři [30] dále uvádějí, že očkovací částice TiC jsou účinnější při zjemnění zrna (tzn. zjemní zrna více) než částice TiB_2 při stejném množství (počtu). Podle daných autorů má být předslitina Al–Ti–C benefiční i vzhledem k menší chemické a strukturní heterogenitě, lepším povrchovým vlastnostem, nižší anizotropii mechanických vlastností a omezení segregací oproti očkovadlu z rodiny Al–Ti–B. Z technologického hlediska by mělo být výhodou i menší ucpávání filtrů (nedochází ke vzniku velkých klastrů). Důvodem je, že jsou částice TiC menší a více rozptýlené v očkovací předslitině než částice TiB_2 , což dobře demonstruje Obr. 17 [36], kde je na Obr. (a) vidět mikrostruktura Al–5Ti–0,2B a na Obr. (b) mikrostruktura Al–3Ti–0,15C, které jsou pozorovatelné na SEM. Světlejší částice jsou fázemi TiB_2 , resp. TiC .



Obr. 17 Mikrostruktura slitiny: (a) Al–5Ti–0,2B s částicemi TiB_2 ; (b) Al–3Ti–0,15C s částicemi TiC [36]

Nicméně nelze zapomínat na skutečnost, že chemické složení očkovacích předslutin je nejen kvalitativně, ale i kvantitativně značně odlišné. Zejména obsah bóru bývá až sedmkrát vyšší u nejběžněji používané slitiny Al–5Ti–1B, než obsah uhlíku u Al–3Ti–0,15C. I když na vytvoření částice TiB₂ jsou potřeba 2 atomy bóru oproti 1 atomu uhlíku u TiC, bude při přidání stejného množství očkovací předslutiny (např. 1 kg Al–5Ti–1B / 1 kg Al–3Ti–0,15C na tunu taveniny) v tavenině možný vznik 3,5 násobku TiB₂ částic oproti TiC. Výše uvedené nelze brát doslovně, protože je uvažována pouze stechiometrie chemických sloučenin, ale není brán v úvahu vznik jiných boridů a karbidů. Je ale zřejmé, že částic TiB₂ bude v tavenině přítomno výrazně více. Proto je přidáním 1 kg Al–5Ti–1B na 1 tunu taveniny slitiny hliníku dosaženo většího zjemnění zrna, než přidáním stejného množství Al–3Ti–0,15C.

V technické praxi se očkování předslutinou Al–Ti–C prosadilo zejména u slitin řady 7xxx používaných v letectví a kosmonautice [30]¹⁹. Tyto slitiny jsou legovány zirkoniem (příp. chromem), a proto u nich dochází k výraznému „poisoningu“. Předmětem této práce je slitina řady 3xxx legovaná zirkoniem. Použití zirkonia, jako slitinového prvku, u slitiny této řady, navíc zpracovávané pomocí technologie TRC, není zcela běžné a teorie v této oblasti není dostatečně rozpracována. Proto je nutné využívat i teoretické poznatky získané studiem jiných slitin a jiných technologií zpracování těchto slitin.

Slitiny řady 3xxx a 7xxx nejsou od sebe svým kvalitativním chemickým složením až tak vzdáleny, a proto lze předpokládat, že pokud je výhodné použití očkovadla na bázi Al–Ti–C u slitin řady 7xxx legovaných zirkoniem, mělo by být vhodné i pro slitiny řady 3xxx.

Praktické zkušenosti výrobce s očkovadlem Al–Ti–C při výrobě fólií procesem TRC jsou ale rozporuplné. Na jednu stranu se díky ní podařilo omezit výskyt nežádoucích shluků částic TiB₂ přispívajících ke vzniku děr ve fóliích ze slitiny EN AW-3003+Zr, na druhou stranu ale bylo použití slitiny Al–Ti–C spojeno s nižším očkovacím účinkem, a navíc docházelo i k nadměrnému ucpávání filtrů.

Problematikou rozdílných očkovacích účinků Al–Ti–B a Al–Ti–C při výrobě fólií pomocí technologie TRC se zabývá např. [36], kde je porovnávána účinnost zjemnění zrna u slitiny AA 8111 při použití očkovadel Al–5Ti–0,2B²⁰ a Al–3Ti–0,15C. Závěrem dané práce je, že částice TiC působí jako efektivnější očkovadlo (než TiB₂) pouze v případě pomalejší krystalizace a vyššího stupně podchlazení, což je typické pro technologii DC. To potvrzuje některé dřívější domněnky. Naopak pro technologii TRC je typická rychlá krystalizace a nižší stupeň

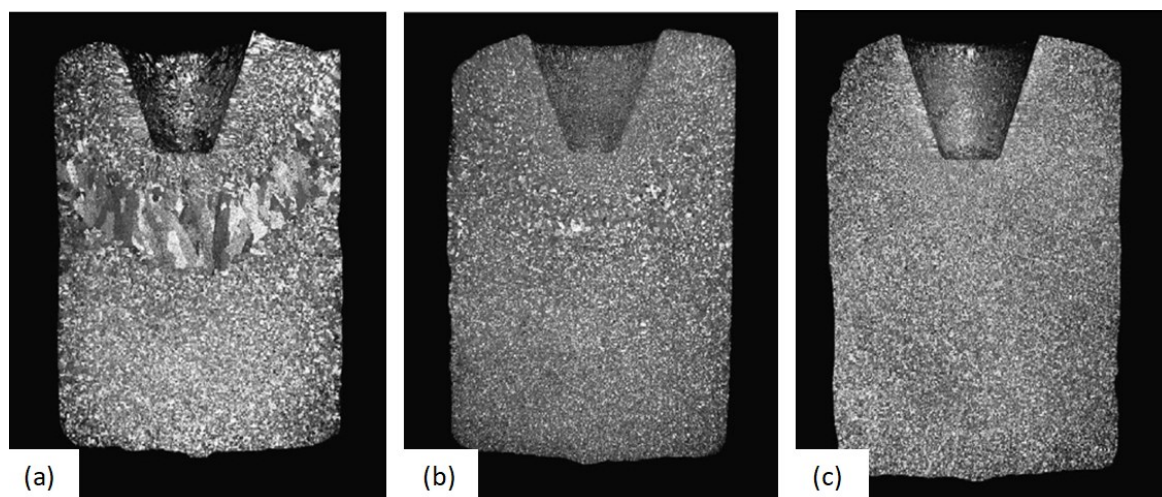
¹⁹ Naopak podle [9] není tento způsob očkování vhodný pro slitiny obsahující vyšší množství křemíku.

²⁰ Ta se dnes čím dál více používá k výrobě hliníkových fólií namísto původně používané Al–5Ti–1B [36].

podchlazení. To zapříčiní velký pokles očkovacího účinku částic TiC. Příčina tohoto jevu není ještě zcela objasněna, ale podle názorů odborníků (např. [9]) dochází k jejich rozkladu vlivem delší doby pobytu v tavenině při vysoké teplotě. Následuje vznik nežádoucích fází Ti_2AlC nebo Al_4C_3 na povrchu částic TiC, což se projeví sníženým očkovacím účinkem těchto částic [36]. Výsledky [36] prokázaly, že při TRC procesu je použití očkovačla Al–3Ti–0,15C oproti Al–5Ti–0,2B méně efektivní, protože:

1. Při přidání rovnocenného množství očkovačla Al–3Ti–0,15C je dosaženo výrazně horšího zjemnění zrna, než v případě Al–5Ti–0,2B, tudíž musí být přidáno výrazně více očkovací předslitiny na bázi Al–Ti–C.
2. Al–3Ti–0,15C je méně efektivní v potlačení kolumnárního růstu krystalů než Al–5Ti–0,2B. (Na površích litých pásů nedochází po přidání Al–3Ti–0,15C ke vzniku rovnoosých zrn, jako je tomu v případě Al–5Ti–0,2B.)
3. Al–3Ti–0,15C je méně efektivní z hlediska ošetření středové segregace než Al–5Ti–0,2B.

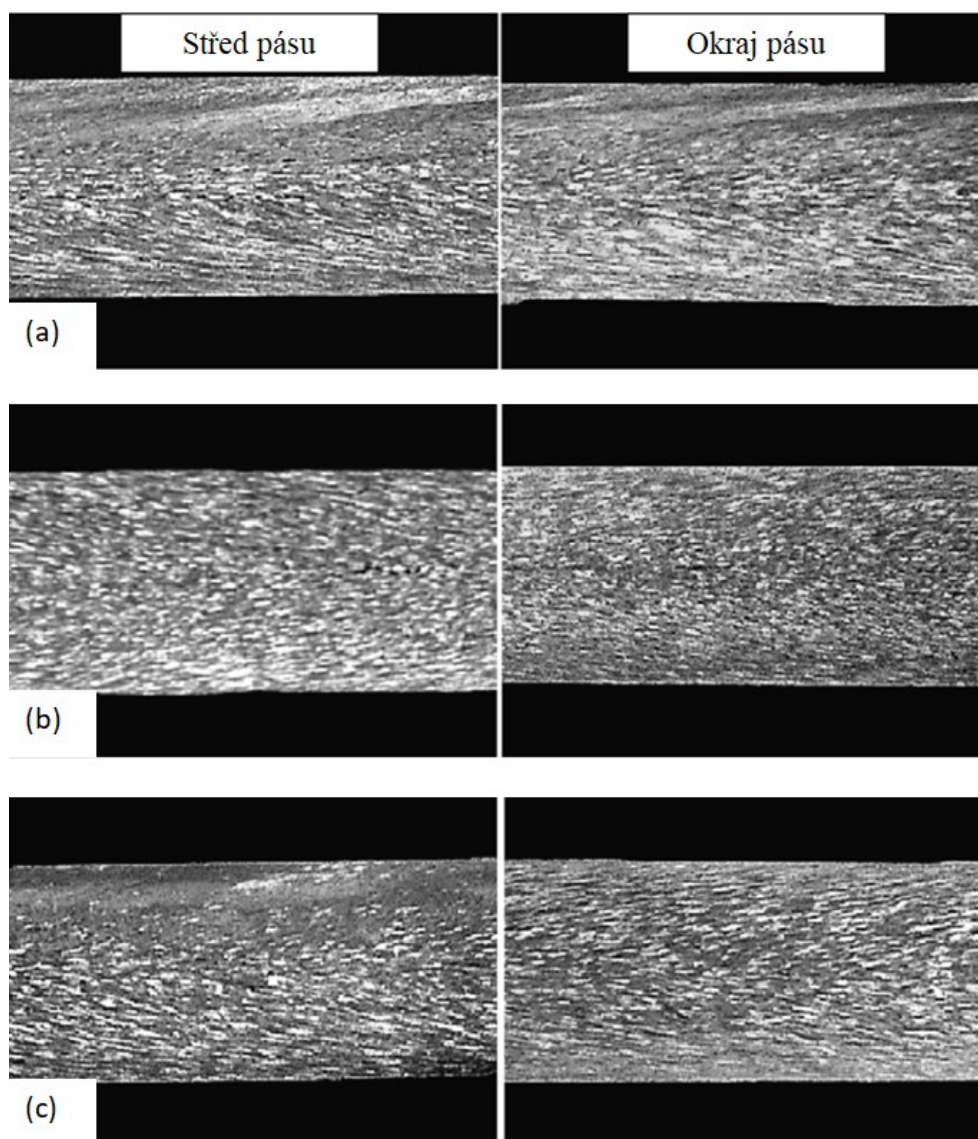
Dané skutečnosti dobře demonstrují Obr. 18–20 [36]. Na Obr. 18 jsou zachyceny výsledky zkoušky ACF (Alcoa Cold Finger test), při níž se porovnává účinnost rovnocenného množství různých očkovačel na základě vyhodnocení mikrostruktury odlitých ingotů. Tato zkouška je vhodná pro posouzení očkovacího účinku pro technologii DC. Obr. (a) zachycuje ingot bez přidání očkovačla, Obr. (b) zachycuje ingot očkovaný Al–5Ti–0,2B při přidání 0,016 hm. % Ti do taveniny a Obr. (c) zachycuje ingot očkovaný Al–3Ti–0,15C při přidání 0,015 hm. % Ti do taveniny.



Obr. 18 ACF test pro ingot slitiny AA 8111 [36]:
(a) bez přidání očkovačla; (b) očkovaný Al–5Ti–0,2B (0,016 hm. % Ti); (c) očkovaný Al–3Ti–0,15C (0,015 hm. % Ti)

Z Obr. 18 vyplývá, že očkovací účinek Al–3Ti–0,15C je při rovnocenném množství očkovačidla lepší než účinek Al–5Ti–0,2B. Tak tomu alespoň je u technologie DC.

Obr. 19 oproti tomu dokumentuje strukturu pásů odlitých pomocí technologie TRC. Obr. (a) dokumentuje strukturu pásu odlitého bez přidání očkovačidla, Obr. (b) pásu očkovaného pomocí Al–5Ti–0,2B při přidání 0,016 hm. % Ti do taveniny a Obr. (c) pásu očkovaného pomocí Al–3Ti–0,15C při přidání 0,015 hm. % Ti do taveniny.

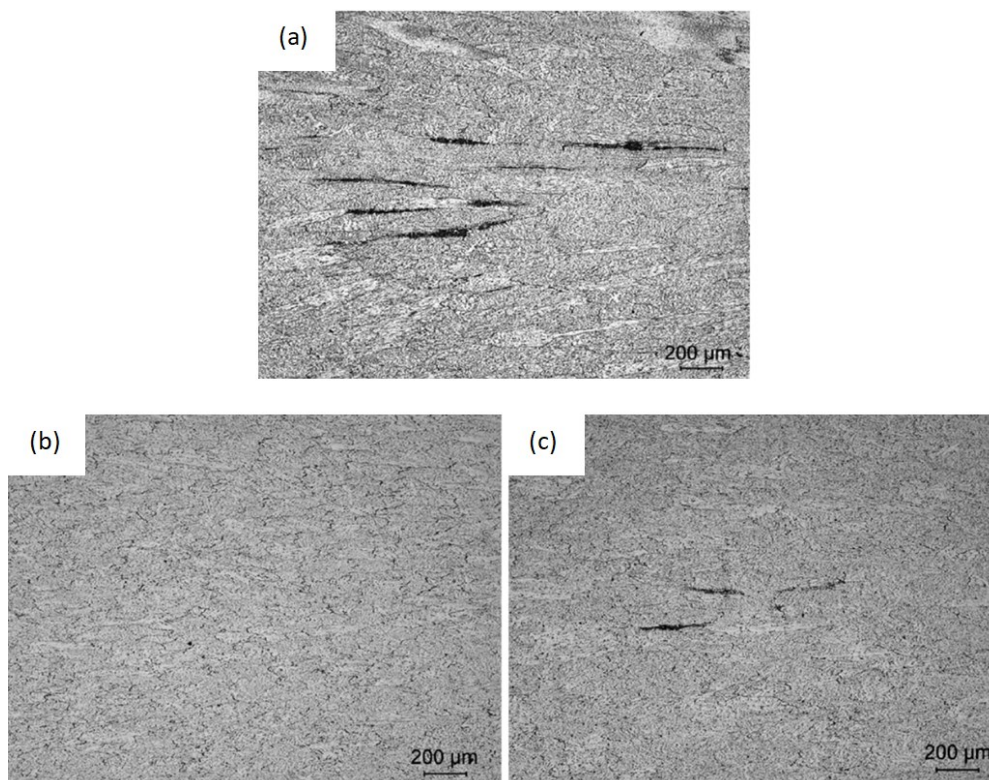


Obr. 19 Pásky ze slitiny AA 8111 odlité při TRC [36]:

(a) bez přidání očkovačidla; (b) očkované Al–5Ti–0,2B (0,016 hm. % Ti); (c) očkované Al–3Ti–0,15C (0,015 hm. % Ti)

Z Obr. 19 je patrné, že při TRC procesu je při přidání rovnocenného množství očkovačidla u Al–5Ti–0,2B dosaženo rovnoměrnější a jemnozrnnější struktury ve srovnání s Al–3Ti–0,15C.

Na Obr. 20 je poté porovnání účinku rovnocenného množství Al–5Ti–0,2B a Al–3Ti–0,15C na ošetření středových segregací odlitých pásů. Obr. (a) dokumentuje strukturu pásu odlitého bez přidání očkovačla, Obr. (b) pásu očkovaného pomocí Al–5Ti–0,2B při přidání 0,016 hm. % Ti do taveniny a Obr. (c) pásu očkovaného pomocí Al–3Ti–0,15C při přidání 0,015 hm. % Ti do taveniny.



Obr. 20 Středové segregace pásů ze slitiny AA 8111 odlité při TRC [36]:
(a) bez přidání očkovačla; (b) očkované Al–5Ti–0,2B (0,016 hm. % Ti); (c) očkované Al–3Ti–0,15C (0,015 hm. % Ti)

Z obrázku je zřejmé, že při TRC procesu a při přidání rovnocenného množství očkovačla je u Al–5Ti–0,2B dosaženo lepšího ošetření středových segregací než u Al–3Ti–0,15C. [36]

Z výše uvedených důvodů bylo u výrobce navrženo použití kombinace očkovačel na bázi Al–Ti–B a Al–Ti–C, kdy jsou obě do taveniny zaváděny současně. Otázkou zůstává, jestli je použití tohoto způsobu očkování vhodné z hlediska mikrostruktury, fyzikálních a mechanických vlastností a defektů finálních výrobků.

V odborné literatuře [30] lze např. nalézt, že pro hliníkové slitiny řad 5xxx a 6xxx je kombinace očkovačel u DC procesu možná a neprojeví se změnou mechanických vlastností, změnou elektrické vodivosti ani zvýšením obsahu rozpuštěného plynu ve finálním výrobku. Rovněž by podle [30] nemělo dojít ke zhoršení slévateľnosti. Cílem praktické části této práce je zjistit, jestli výše uvedené platí i pro hliníkové slitiny řady 3xxx legované zirkoniem vyráběné TRC procesem.

2.5 Plynulé odlévání slitin hliníku

Použitím zařízení plynulého odlévání (ZPO) při produkci výrobků z hliníkových slitin lze dosáhnout vysoké výrobnosti, s čímž je spojená i příznivá ekonomická stránka. Oproti výrobě oceli, která se vyrábí na ZPO s vertikálním nebo radiálním uspořádáním, se neželezné kovy odlévají většinou na ZPO s horizontálním uspořádáním. Obě uspořádání ZPO, jak vertikální, tak horizontální, mají své přednosti i svá omezení. [37]

Největší nevýhodou horizontálního ZPO je vysoká míra opotřebení výrobního agregátu. Hliník a další běžně používané konstrukční materiály z neželezných kovů mají obecně teplotu tavení výrazně nižší než slitiny železa, a proto u nich k tak výraznému opotřebení výrobního agregátu nedochází. [37]

Obecně lze postup výroby hliníkových pásů na ZPO charakterizovat tak, že se pecní vsázka ohřevem v peci převede na taveninu, která poté postupuje přes ustalovací pec do koryta ze žáruvzdorného materiálu směrem k lici trysce, nebo krystalizátoru. V průběhu tohoto průchodu dochází nejprve odplynění, dále potom k zavádění žil s dráty z očkovací předslitiny a nakonec k průchodu soustavou filtrů, které slouží jako místo zachycení nežádoucích nečistot a vměstků. Jednou z metod lití je plynulé lití mezi dva vodou chlazené válce (TRC). [38]

2.5.1 Technologie TRC – plynulé lití mezi dva válce

Technologie TRC (Twin Roll Casting), lití mezi dva válce, je typickým způsobem využívaným pro výrobu pásů a fólií ze slitin hliníku. Při tomto procesu je tavenina hliníku keramickou tryskou dávkována do mezery mezi dvěma válci, které jsou intenzivně chlazeny vodou. V této mezeře dochází k rychlému utuhnutí taveniny. Takto vzniká pás s tloušťkou v řádu jednotek milimetrů a obvyklou šířkou 1350–2120 mm [27]. Tento pás je poté podroben různým procesům termomechanického zpracování (žíhání a válcování za studena) pro dosažení nižších tloušťek a požadovaných vlastností. Výstupem procesu může být plech, nebo fólie. [27]

Oproti použití technologie DC (Direct Chill Casting), kdy do procesu válcování za tepla vstupují ingoty, je výroba fólií pomocí technologie TRC ekonomicky mnohem méně náročná. Na druhou stranu lze tuto technologii použít pouze pro méně legované slitiny a dalšími nevýhodami jsou větší chemická a strukturní heterogenita²¹ oproti DC, která je u TRC způsobena velmi rychlým tuhnutím. Výsledná kvalita fólií proto musí být ošetřena volbou správného technologického postupu²² a zajištěním správného chemického složení předlitku. [27]

²¹ Rozdílná velikost zrna na povrchu a ve středu pásu, nerovnoměrná distribuce disperzoidů apod. [27]

²² Zajištění vhodných licích a válcovacích podmínek. Použití vhodných režimů žíhání. [27]

2.6 Fólie a výrobní vady na fóliích

Jako fólie se označují hliníkové výrobky obdélníkového tvaru s tloušťkou do 200 μm [27]. Využití fólií je velmi široké. Uplatňují se v široké paletě průmyslových odvětví sahajících od potravinářského průmyslu (obalový materiál na potraviny), přes elektrotechniku (např. transformátory) až po automobilový a letecký průmysl (např. tepelné výměníky). [27]

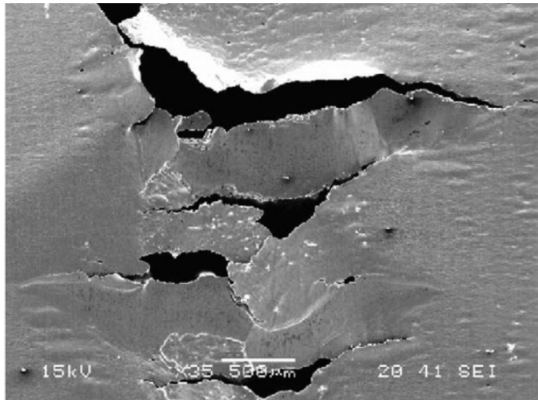
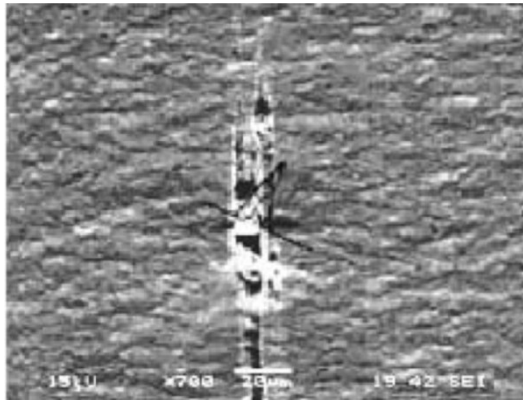
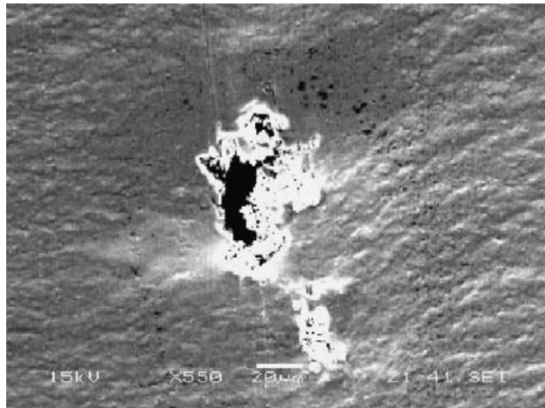
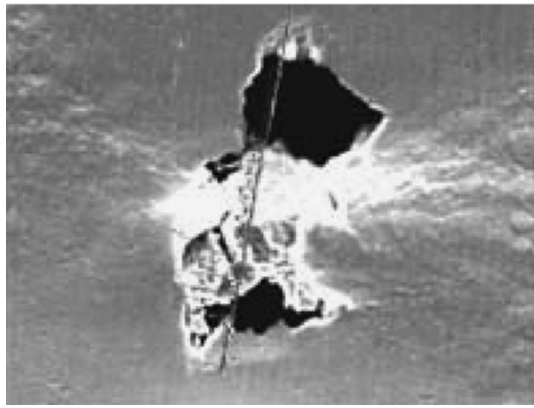
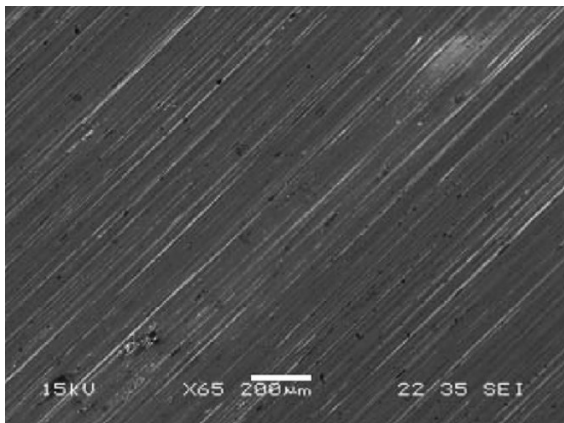
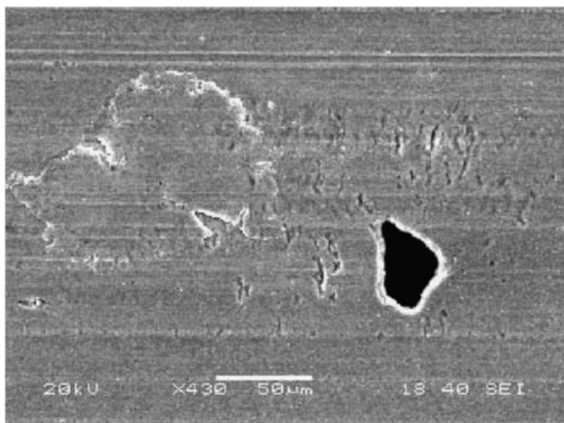
Nejčastěji se hliníkové fólie vyrábějí ze slitin řady 1xxx (obs. Al > 99,00 hm. %), 3xxx (hlavním legujícím prvkem je mangan) a 8xxx (s hlavními legujícími prvky železem a křemíkem). [27]

Hlavním problémem při výrobě fólií TRC procesem je vznik děr, které jsou obvykle způsobeny negativním působením endogenních a exogenních vměstků. Podle [27] mohou díry ve fóliích (zejména tenkých) vznikat působením těchto typů vměstků, mechanických nečistot a technologických faktorů:

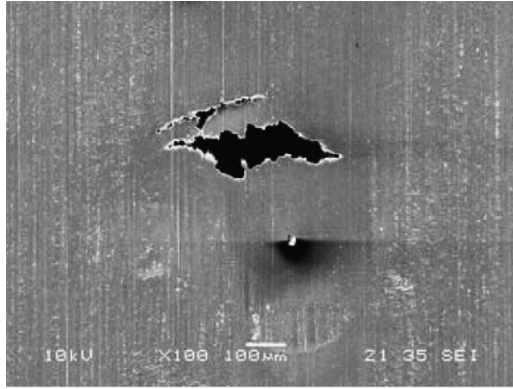
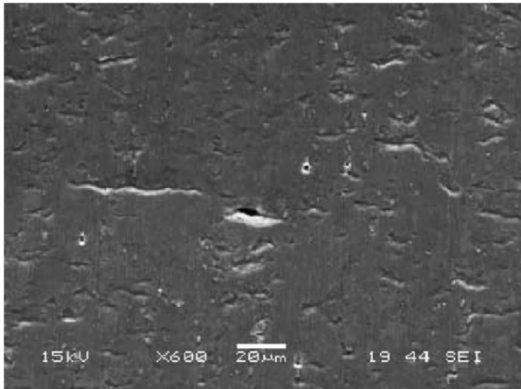
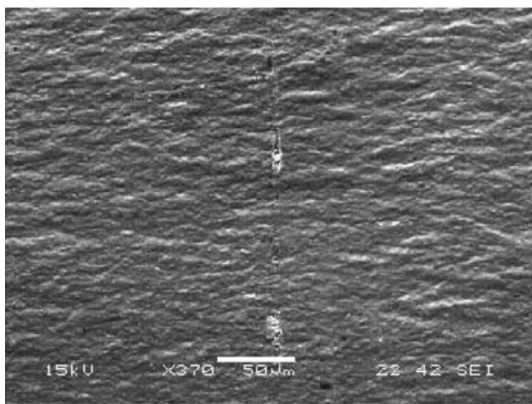
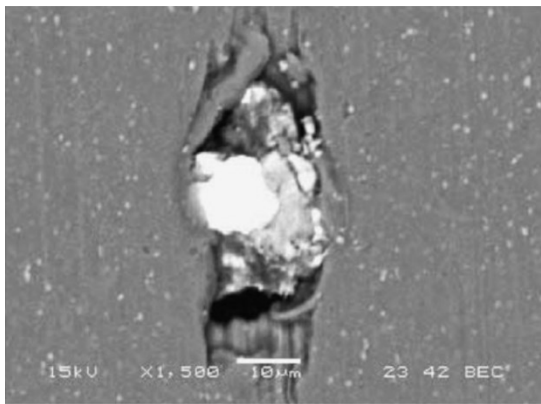
1. Částicemi očkovačů, zvláště klastry částic TiB_2 , které jsou při válcování nedeformovatelné a způsobují trhliny ve tvaru „V“ (viz kapitola 2.4.4.3).
2. Křemičitany, které vznikají erozivním působením taveniny na žáruvzdorný materiál, se kterým přijde do styku. Případně mohou působit i křemičitany z dalších zdrojů ve výrobním procesu (např. pro filtraci válcovacího oleje se užívají křemelinové filtry [27]). Trhliny způsobené křemičitany mají charakteristický podélný tvar.
3. Oxidy hořčíku (hlavně MgO), které se mohou vinou špatné údržby licího agregátu vyskytnout jako pozůstatek z předchozí výroby.
4. Oxidem hlinitým (Al_2O_3), který vzniká jako pasivní vrstva při kontaktu hliníku s atmosférou a může být stržen do taveniny.
5. Vodíkem, který je jediným plynem rozpustným v hliníku a který způsobuje porositu.
6. Různými hliníkovými úlomky a ořepy hran, jež vznikají při procesu lití a válcování.
7. Nečistotami na válcích („Roll Marks“), které vytváří periodicky se opakující díry.
8. Porušením materiálu vlivem nastavení nevhodných technologických parametrů (velký úběr, vysoká působící válcovací síla...), které se projeví vznikem velmi velkého počtu mikrotrhin o šířce 5–20 μm a poté se spojují do velkých trhin.
9. Intermetalických sloučenin, což jsou endogenní vměstky s odlišnými vlastnostmi při deformaci, než má hliníková matrice.
10. Exogenními inkluzemi na bázi Fe–Ni–Mo–Cr, což jsou inkluze, které se uvolňují z ocelových nástrojů při procesu válcování.

Podobu trhlin a defektů fólií pro případy 1.–10. dokumentuje Tabulka 10 využívající dat z [27]. Jedná se o snímky pořízené na SEM. Dokumentovaná slitina je AA 1200.

Tabulka 10 Vady na fóliích pro případy 1.–10. [27]

	
<p>Trhlina způsobená částicemi TiB_2 (1.)</p>	<p>Trhlina způsobená křemičitany (2.)</p>
	
<p>Trhlina způsobená částicemi MgO (3.)</p>	<p>Trhlina způsobená částicemi Al_2O_3 (4.)²³</p>
	
<p>Fólie se stopami poškození vodíkem (5.)</p>	<p>Trhlina způsobená hliníkovými úlomky (6.)</p>

²³ Pramen zde neuvádí měřítko – pozn. autora.

	
Trhlina způsobená nečistotami na válcích („Roll Marks“) (7.)	Porušení vlivem nevhodných technologických parametrů (8.)
	
Trhlina způsobená intermetalickými fázemi (částicemi) (9.)	Trhlina způsobená inkluzemi Fe–Ni–Mo–Cr z ocelových nástrojů (10.)

Pro zabránění výskytu těchto vad je nutné důsledné dodržení všech technologických postupů (zvláště pak efektivní filtrace taveniny) a důkladná údržba výrobního agregátu. [27]

Tabulka 10 udává vady, které se mohou obecně ve fóliích vyskytovat. Náchylnost na vady je nepřímě úměrná tloušťce materiálu. Čím je tloušťka větší, tím je náchylnost ke vzniku trhlin působením výše uvedených faktorů menší. Všechny typy výše uvedených trhlin lze tedy očekávat pouze u fólií tenkých tloušťek (10–20 µm) a u tenkých zdvojených fólií. [27]

Tato práce pojednává o fóliích ze slitiny EN AW-3003+Zr používaných pro výrobu vlnovců pájených výměníků (finstocků). Tloušťka těchto fólií se obvykle pohybuje okolo 50 µm a je dostatečná pro to, aby se v nich např. prakticky nevyskytovaly trhliny typu (7.) („Roll Marks“), které jsou typické pro tenké zdvojené fólie. Naopak význam u nich mají zejména „díry“ (mikrotrhliny) způsobené kombinací částic očkovačla, chemického složení slitiny a licích parametrů.

3 Praktická část

Výrobce byla přidavkem zirkonia modifikována slitina EN AW-3003 (dále označována EN AW-3003+Zr). Tato slitina je vyráběna pomocí technologie TRC a dále válcována za studena. Používá se pro výrobu vlnovců pájených tepelných výměníků v automotive. Pro zjemnění zrna, a tedy zlepšení mechanických vlastností, se slitina očkuje.

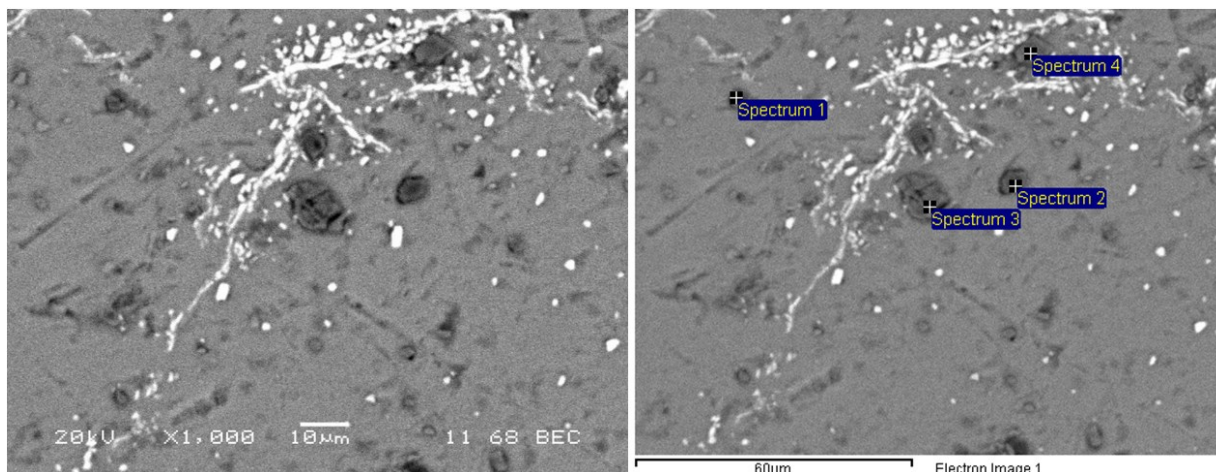
3.1 Cíl práce

Pro očkování slitiny EN AW-3003+Zr byla výrobcem nejdříve používána očkovací předslitina Al-5Ti-1B v navážkách 2–4 kg na tunu taveniny EN AW-3003+Zr. U tohoto způsobu očkování však byl problém s aglomerací TiB_2 částic, což bylo ve spojení s chemickým složením slitiny a výrobní technologií příčinou vysoké děrovitosti výsledných fólií, a tedy i velkého množství vznikajících odpadů. Zvažován byl i vliv v literatuře zmiňovaného „poisoningu“.

Pod vlivem dostupných informací byla, jako náhrada očkovadla Al-5Ti-1B, vyzkoušena očkovací předslitina Al-3Ti-0,15C. To sice vedlo ke snížení děrovitosti, přičemž jedna z možných příčin je, že se při použití Al-3Ti-0,15C hrubé klastry částic očkovadla prakticky netvoří, na druhou stranu, se však objevily nové problémy:

1. Očkovací předslitina Al-3Ti-0,15C má nižší očkovací účinek než Al-5Ti-1B při stejné navážce, což vedlo k nutnosti používat vyšší navážky očkovadla (4 kg očkovadla na 1 tunu taveniny).
2. Použití očkovací předslitiny Al-3Ti-0,15C vedlo k nadměrnému ucpávání filtrů (tvorba „nálepů“), které jsou součástí kontilití.

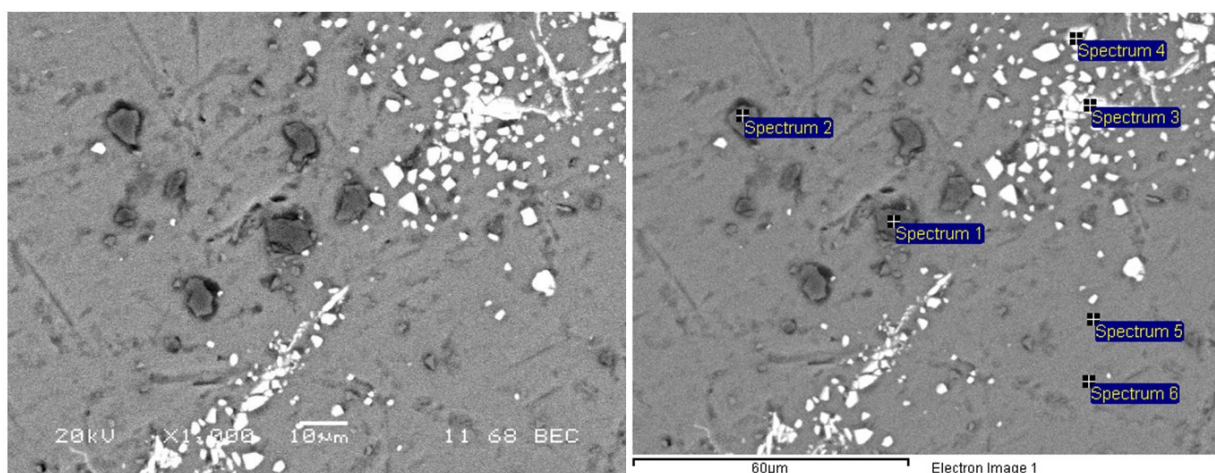
Tuto skutečnost demonstrují Obr. 21 a 22 a Tabulky 11 a 12 poskytnuté výrobcem.



Obr. 21 Nálep na filtru při použití očkovadla Al-3Ti-0,15C

Tabulka 11 Chemické složení vyznačených bodů z Obr. 21

Spektrum	Chemické složení				
	C [%]	O [%]	Al [%]	Si [%]	Celkem [%]
Spectrum 1	-	41,97	58,03	-	100,00
Spectrum 2	-	49,16	50,84	-	100,00
Spectrum 3	27,48	6,18	1,41	64,93	100,00
Spectrum 4	35,30	-	1,12	63,58	100,00



Obr. 22 Nálep na filtru při použití očkovadla Al-3Ti-0,15C

Tabulka 12 Chemické složení vyznačených bodů z Obr. 22

Spektrum	Chemické složení						
	C [%]	O [%]	Al [%]	Si [%]	Fe [%]	Ag [%]	Celkem [%]
Spectrum 1	34,83	1,91	2,31	60,95	-	-	100,00
Spectrum 2	31,93	12,63	14,74	40,70	-	-	100,00
Spectrum 3	6,44	6,40	67,76	-	19,39	-	100,00
Spectrum 4	6,53	1,53	85,04	-	6,90	-	100,00
Spectrum 5	7,18	3,15	85,08	-	4,12	0,47	100,00
Spectrum 6	6,27	1,15	92,58	-	-	-	100,00

Obrázky byly pořízeny na SEM, chemické složení, které je uvedeno v tabulkách, bylo stanoveno na základě EDX analýzy. Je vidět, že na filtru jsou částice oxidu hliníku a částice SiC (tmavé částice na Obr. 19 a 20). Dále se vyskytují směsné fáze Al-Fe (bílé fáze na Obr. 20). Je překvapivé, že v oblasti matrice (Spektrum 5, Obr. 20) bylo detekováno i stříbro.

Náhrada očkovač Al-5Ti-1B předslutinou Al-3Ti-0,15C tedy vzhledem k nedostatečnému očkovacímu účinku Al-3Ti-0,15C a tvorbě nálepů na filtrech zcela nevyřešila problém s očkovaním slitiny EN AW-3003+Zr.

Jako další možnost, jak očkovat tuto slitinu, bylo navrženo použití kombinace obou očkovač předslutin, Al-5Ti-1B i Al-3Ti-0,15C, (tzn. jejich současné zavádění do taveniny). Každé z těchto očkovač bylo do taveniny zaváděno v množství 2 kg očkovač (2 kg Al-5Ti-1B + 2 kg Al-3Ti-0,15C) na 1 tunu taveniny EN AW-3003+Zr.

Při tomto způsobu očkování byly omezeny problémy se vznikem hrubých inkluzí, a tedy i děrovitostí, které se vyskytovaly v případě použití Al-5Ti-1B. Byla také zásadně omezena tvorba nálepů na filtrech, která se vyskytovala v případě použití Al-3Ti-0,15C.

Tento způsob očkování se tedy z technologického hlediska jeví, jako výhodný. Je ale potřeba ověřit, zdali použití kombinace očkovač nebude mít negativní vliv na mikrostrukturu výsledných výrobků, a tedy i na jejich užité vlastnosti.

Cílem této práce je tedy:

1. Ověřit vliv použití kombinace očkovač Al-5Ti-1B a Al-3Ti-0,15C na mikrostrukturu slitiny EN AW-3003+Zr, přičemž cílem je posoudit, jestli nedošlo k nežádoucím změnám ve struktuře ve srovnání s předchozími způsoby očkování.
2. Porovnat vliv použití různých způsobů očkování na mikrostrukturu a vlastnosti slitiny EN AW-3003+Zr.
3. Posoudit vliv v literatuře zmiňovaného „poisoningu“.

3.2 Experimentální materiál

Experimentální část této práce lze rozdělit na experimenty prováděné na laboratorně připravených vzorcích a na metalografický a experimentální rozbor vzorků (pásů a fólií) z výroby. Zkoumanou slitinou byla vždy EN AW-3003+Zr. Chemické složení této slitiny (resp. slitiny EN AW-3003), jak jej stanovuje norma ČSN EN 573-3 [7], je uvedeno v Tabulce 13. Obsah zirkonia může být až 0,20 %.

Tabulka 13 Chemické složení slitiny EN AW-3003 [7]

	Si [%]	Fe [%]	Cu [%]	Mn [%]	Zn [%]	ost. jedn. [%]	ost. celk. [%]	Al [%]
EN AW-3003	0,60	0,70	0,05–0,20	1,00–1,50	0,10	0,05	0,15	zbytek

Jako očkovač byly v obou případech použity dráty z předslitin Al–5Ti–1B a Al–3Ti–0,15C, jejichž chemické složení je v Tabulkách 14 a 15 [39, 40].

Tabulka 14 Složení očkovací předslitiny Al–5Ti–1B [39]

	Ti [%]	B [%]	Si [%]	Fe [%]	V [%]	ost. jedn. [%]	ost. celk. [%]	Al [%]
Al–5Ti–1B	4,50–5,50	0,90–1,10	0,30	0,30	0,12	0,04	0,10	zbytek

Tabulka 15 Složení očkovací předslitiny Al–3Ti–0,15C [40]

	Ti [%]	C [%]	Si [%]	Fe [%]	V [%]	ost. jedn. [%]	ost. celk. [%]	Al [%]
Al–3Ti–0,15C	2,60–3,40	0,10–0,20	0,30	0,30	0,30	0,04	0,10	zbytek

3.3 Experimenty na laboratorně připravených vzorcích

3.3.1 Konstrukce křivek ochlazování

Z ustalovací pece, která je součástí kontilitů, byly odebrány vzorky neočkované slitiny EN AW-3003+Zr ve formě několika malých ingotů (hmotnost do 150 g). Dále byly nařezány malé kousky drátu z očkovacích předslitin Al-5Ti-1B a Al-3Ti-0,15C. Z těchto vstupních surovin byly připraveny navážky, které udává Tabulka 16. Přesnost vážení byla 0,01 g. Tabulka obsahuje navážky vstupních surovin v gramech, dále potom přepočet hmotnosti očkovačel na 1 tunu slitiny EN AW-3003+Zr v kilogramech.

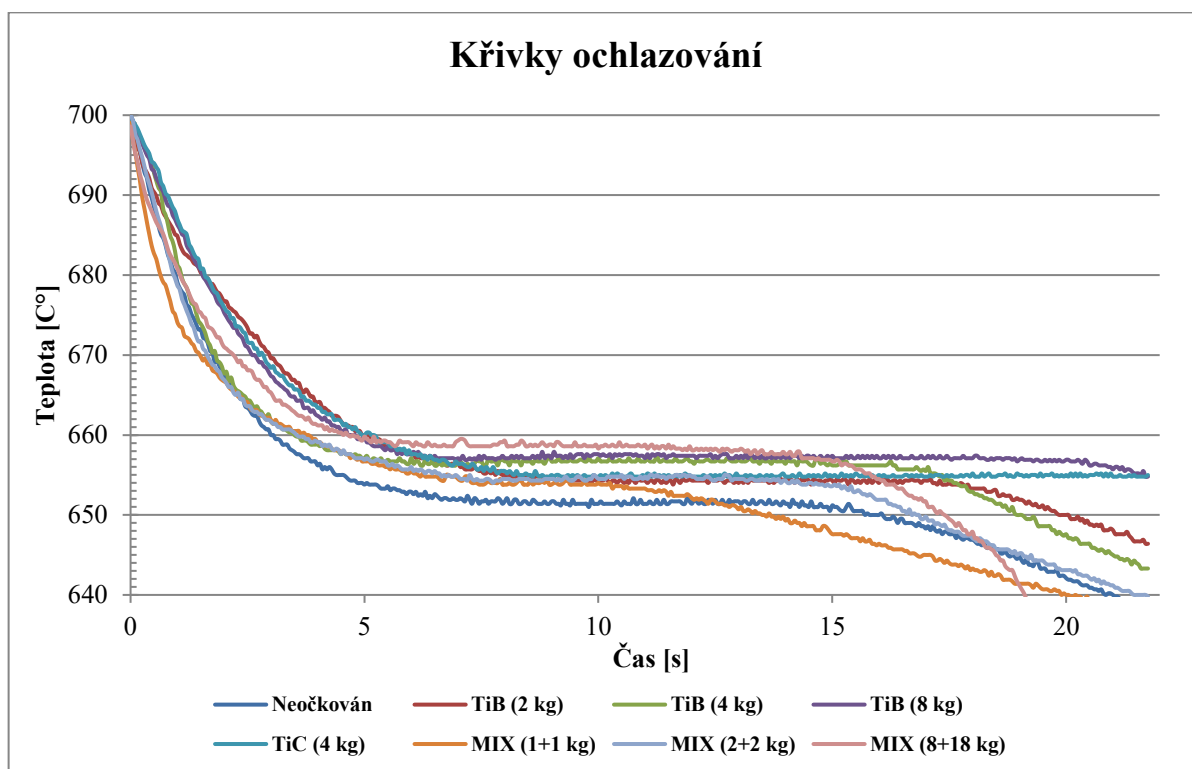
Tabulka 16 Připravené navážky pro konstrukci křivek ochlazování

Označení navážky	Hmotnost EN AW-3003+Zr [g]	Hmotnost Al-5Ti-1B [g]	Hmotnost Al-3Ti-0,15C [g]	Hmotnost Al-5Ti-1B [kg.t ⁻¹]	Hmotnost Al-3Ti-0,15C [kg.t ⁻¹]
Neočkován	262,45	x	x	x	x
TiB (2 kg)	227,60	0,40	x	1,76	x
TiB (4 kg)	341,93	1,33	x	3,89	x
TiB (8 kg)	120,40	0,93	x	7,72	x
TiC (4 kg)	371,45	x	1,57	x	4,23
MIX (1+1 kg)	387,28	0,39	0,39	1,01	1,01
MIX (2+2 kg)	232,30	0,42	0,47	1,81	2,02
MIX (8+18 kg)	60,33	0,47	1,07	7,72	17,68

Jednotlivé navážky slitiny EN AW-3003+Zr (bez očkovačel) byly umístěny do keramických kelímků a následně vloženy do laboratorní pece předehřáté na teplotu 800 °C. Tyto vsázky byly převedeny na taveninu (ohřev 30–60 minut v závislosti na hmotnosti jednotlivých vsázek). Následně byly kelímky s taveninou vyjmuty z pece a byl proveden stěr strusky z povrchu taveniny. Po provedení stěru byly do taveniny zavedeny připravené kousky očkovacího drátu. Tavenina byla promíchána keramickou tyčinkou a kelímek s taveninou byl následně umístěn na 2–3 minuty zpět do pece, aby došlo k teplotní homogenizaci.

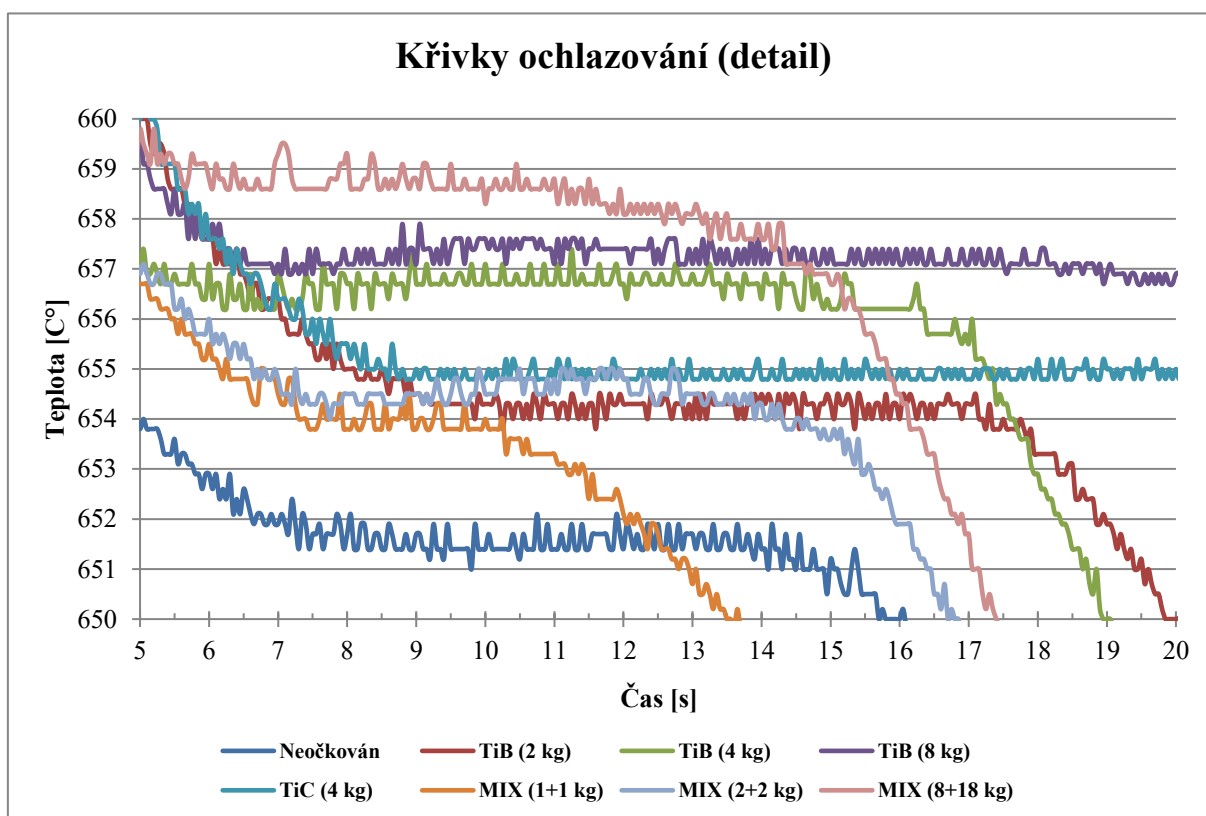
Po uplynutí této doby byl kelímek z pece vyjmut. Roztavený kov byl nalit do malé kokilky (průměr 40 mm), ve které byl umístěn termočlánek se spojeným koncem s rozlišením 0,3 °C. Pomocí termočlánu, který byl zapojen do přístroje DEWE-2010 byl zaznamenán teplotní průběh ochlazování, tzn. byla měřena teplota v intervalech po 0,05 s. Ze získaných dat byly pomocí softwaru MS Excel sestrojeny křivky ochlazování. Jako čas 0,00 s byl stanoven čas dosažení teploty 700 °C.

Křivky ochlazování jsou na Obr. 23. Zachycen je stěžejní teplotní interval 700–640 °C.



Obr. 23 Křivky ochlazování

Detail křivek ochlazování pro teplotní interval 660–650 °C je poté na Obr. 24.



Obr. 24 Detail křivek ochlazování pro teplotní interval 660–650 °C

3.3.2 Vzorky pro hodnocení makrostruktury

Stejným způsobem jako v 3.3.1 byly připraveny vzorky pro hodnocení makrostruktury. Navážky, ze kterých byly vzorky připraveny, udává Tabulka 17.

Tabulka 17 Připravené navážky pro konstrukci křivek ochlazování

Označení navážky	Hmotnost EN AW-3003+Zr [g]	Hmotnost Al-5Ti-1B [g]	Hmotnost Al-3Ti-0,15C [g]	Hmotnost Al-5Ti-1B [kg.t ⁻¹]	Hmotnost Al-3Ti-0,15C [kg.t ⁻¹]
Neočkován	262,45	x	x	x	x
TiB (1 kg)	357,92	0,35	x		x
TiB (2 kg)	227,60	0,40	x	1,76	x
TiB (4 kg)	341,93	1,33	x	3,89	x
TiC (2 kg)	342,10	x	0,64	x	1,87
TiC (4 kg)	227,50	x	0,91	x	4,00
MIX (1+1 kg)	387,28	0,39	0,39	1,01	1,01
MIX_1 (2+2 kg)	386,02	0,78	0,76	2,02	1,97
MIX_2 (2+2 kg)	232,30	0,42	0,47	1,81	2,02
Výroba (2+2 kg)	x	x	x	2,00	2,00









Navážky byly dány v keramickém kelímku do pece a převedeny na taveninu způsobem stejným jako v kapitole 3. 3. 1. Roztavený kov byl nalit do malé dvoudílné kovové formy, jejíž dutina měla tvar válečku.

Dále byl dodán vzorek ve formě válečku odebraný přímo z kontilitů. Tento vzorek byl odebrán až po zavedení očkovadla (ozn. **Výroba (2+2 kg)**). Po utuhnutí byl tento vzorek hodnocen spolu s ostatními.

Každý váleček z odlitého kovu (průměr podstavy 30 mm, výška 55–60 mm) byl po vychladnutí podélně rozřezán na dvě poloviny. Jedna z polovin každého válečku byla naleptána na makrostrukturu ve směsi koncentrovaných kyselin dusičné (67 %), chlorovodíkové (37 %), fluorovodíkové (48–52 %) a vody v poměru 1:1:1:1 po dobu 7 minut. Poté byly vzorky opláchnuty vodou, lihem a vysušeny proudem horkého vzduchu.

Výslednou podobu makrostruktury po aplikaci jednotlivých typů očkovadel znázorňuje Tabulka 18:

Tabulka 18 Makrostruktury pro jednotlivé navážky očkovadel z Tabulky 17

				
Neočkován	TiB (1 kg)	TiB (2 kg)	TiB (4 kg)	TiC (2 kg)
				
TiC (4 kg)	MIX (1+1 kg)	MIX_1 (2+2 kg)	MIX_2 (2+2 kg)	Výroba (2+2 kg)

3.4 Experimentální rozbor vzorků z výroby

3.4.1 Metalografický rozbor kontilitých pásů

Výrobce byly dodány 4 vzorky kontilitých pásů ze slitiny EN AW-3003+Zr v tvrdém stavu, při jejichž výrobě byla použita rozdílná množství očkovacích předslutin Al–5Ti–1B a Al–3Ti–0,15C. Označení vzorků a informace o použitých očkovadlech udává Tabulka 19:

Tabulka 19 Označení vzorků kontilitých pásů a informace o použitých očkovadlech

Označení vzorku:	Množství Al–5Ti–1B na tunu taveniny [kg]	Množství Al–3Ti–0,15C na tunu taveniny [kg]
Pás TiB (2 kg)	2–2,5	x
Pás TiC (4 kg)	x	4
Pás MIX (1+1 kg)	1	1
Pás MIX (2+2 kg)	2	2

Historicky se u výrobce používala nejdříve očkovací předslitina Al–5Ti–1B, jejíž dávkování se pohybovalo mezi 2–4 kg očkovadla na tunu taveniny (reprezentováno vzorkem **Pás TiB (2 kg)**). Poté byla používána očkovací předslitina na bázi Al–3Ti–0,15C, která byla dávkována v množství 4 kg na tunu taveniny (reprezentováno vzorkem **Pás TiC (4 kg)**). Předmětem této práce je ověření vlivu použití kombinace očkovadel Al–5Ti–1B a Al–3Ti–0,15C na mikrostrukturu výsledného výrobku při současném zavádění předslutin do taveniny. Proto byl dodán vzorek **Pás MIX (2+2 kg)**, při jehož výrobě byly do taveniny současně dávkovány 2 kg očkovadla Al–5Ti–1B a 2 kg očkovadla Al–3Ti–0,15C na tunu taveniny.

Na základě žádosti autora této práce byl navíc dodán vzorek **Pás MIX (1+1 kg)**, při jehož výrobě byla použita kombinace očkovadel Al–5Ti–1B a Al–3Ti–0,15C při dávkování 1 kg očkovadla Al–5Ti–1B a 1 kg očkovadla Al–3Ti–0,15C na tunu taveniny. Jedná se o konec pásu, který slouží k ustálení licích podmínek a následně se vyřazuje.

Z každého z dodaných kontilitých pásů byly nařezány 2 vzorky o rozměrech 20x30 mm. Jeden vzorek odpovídal podélnému směru, druhý vzorek směru příčnému. Z těchto vzorků byly zhotoveny metalografické výbrusy na brusce Struers Abramin – neu. Při broušení byly postupně použity brusné papíry se zrnitostí P320, P500, P800, P1000. Broušení probíhalo vždy do odstranění rysek z předešlého brusného papíru. Odbroušený materiál byl odplavován vodou.

Následně byl vzorek doleštěn. První leštění probíhalo na plátně s diamanty D0,7 (0,7 μm) po dobu 4 minut za současného vlhčení lihem, druhé leštění bylo provedeno na koloidní suspenzi OPS po dobu dvou minut (bez vody). Po ukončení broušení na OPS byla spuštěna voda a vzorek byl po dobu 6 minut promýván. Následně byl vzorek opláchnut vodou a poté lihem. Po opláchnutí byl vzorek vysušen proudem horkého vzduchu.

Připravené vzorky byly naleptány na fáze použitím 1 % roztoku koncentrované kyseliny fluorovodíkové (48–52 %). Leptání probíhalo po dobu 7 sekund a po jeho ukončení byl vzorek opláchnut vodou a lihem a vysušen proudem horkého vzduchu.

Po přípravě byl vzorek zkoumán na invertovaném optickém mikroskopu OLYMPUS PME 3 s kamerou ProgRes CT3. Pomocí kamery a softwaru NIKON NIS-Elements byly pro každý vzorek pořízeny snímky mikrostruktury s fázemi. Snímky byly vždy pořízeny pro horní okraj kontilitého pásu (stranu v kontaktu s horním válcem při výrobě), střed pásu a dolní okraj pásu (stranu v kontaktu s dolním válcem při výrobě).

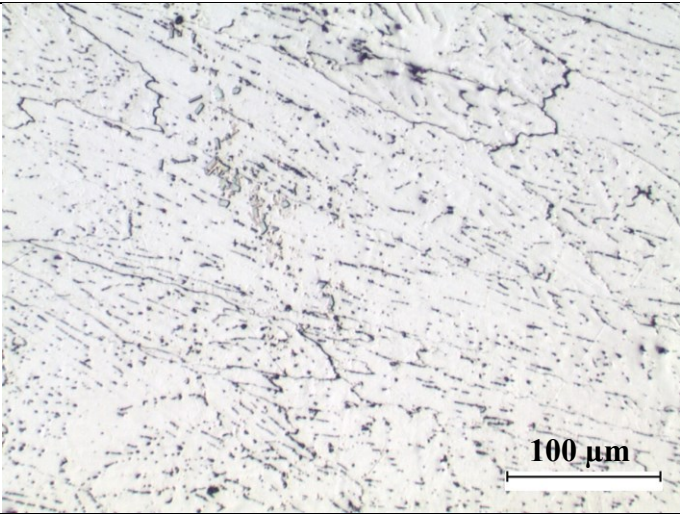
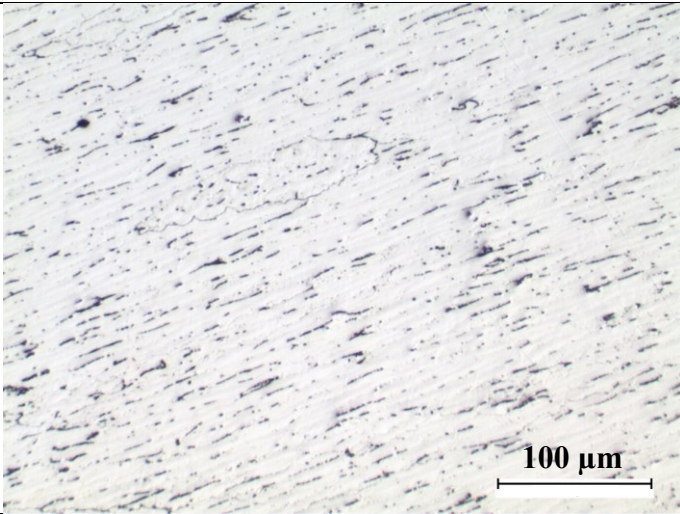
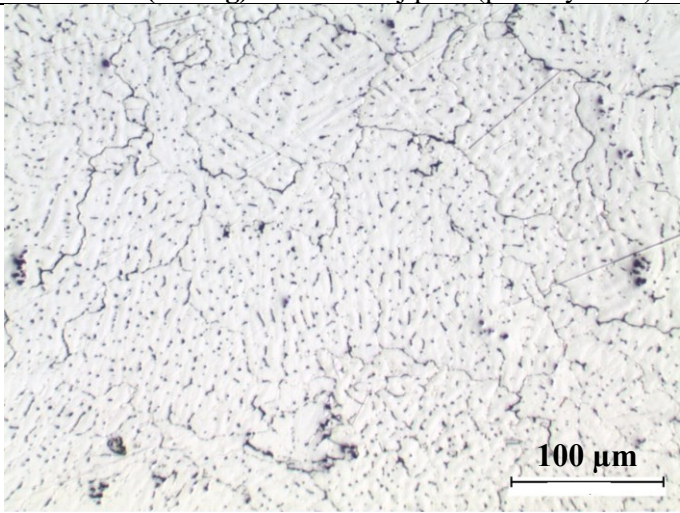
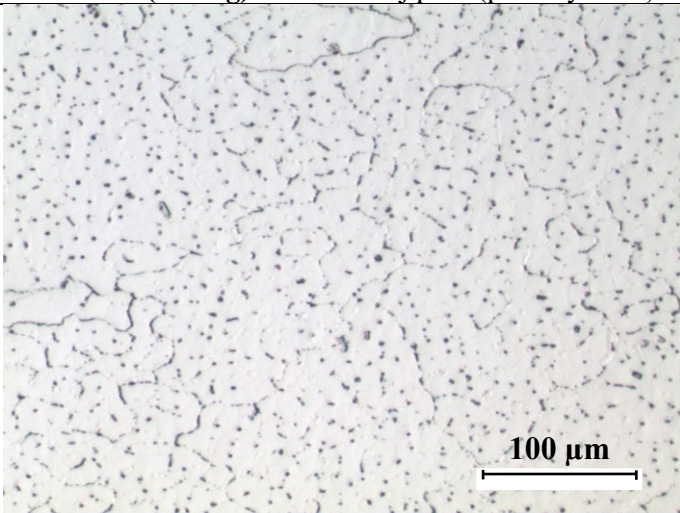
Protože však porovnání okrajů pásů, co se týče zastoupení fází, nemá odpovídající výpočetní hodnotu, jsou v této práci vloženy pouze fotografie středů pásů, kde je patrný výrazný rozdíl ve středových segregacích. Fotografie okrajů pásu jsou vloženy pouze pro vzorek **Pás MIX (2+2 kg)**.

Po vyhodnocení fází byly vzorky kontilitých pásů elektrolyticky naleptány na zrno v roztoku kyseliny tetrafluorborité (48 %) a vody v poměru 9:400 po dobu 60–90 s při napětí 35 V. Vzorky byly následně opláchnuty vodou a lihem a byly vysušeny proudem horkého vzduchu. Zrno bylo pozorováno na invertovaném optickém mikroskopu OLYMPUS PME 3 s kamerou ProgRes CT3 s použitím filtru na polarizované světlo. Pomocí kamery a softwaru NIKON NIS-Elements byly pro každý vzorek pořízeny snímky mikrostruktury s viditelným zrnem pro horní okraj kontilitého pásu, střed pásu a dolní okraj pásu (označení je stejné jako v případě naleptání na fáze). V tomto případě byly na okrajích vzorku patrné výrazné rozdíly ve tvaru a velikosti zrna mezi jednotlivými vzorky, proto je v této práci uvedena podrobná dokumentace všech struktur.

Dokumentace struktur, vzhledem k zastoupení fází i charakteru zrna, je na následujících 11 stranách v Tabulkách 20–30.

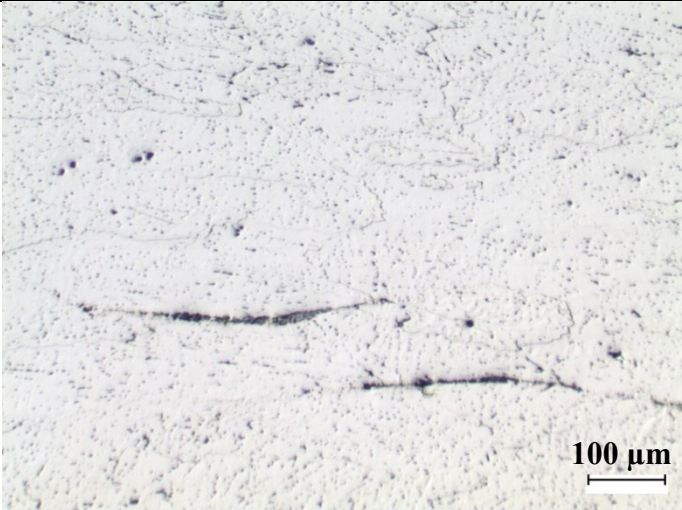
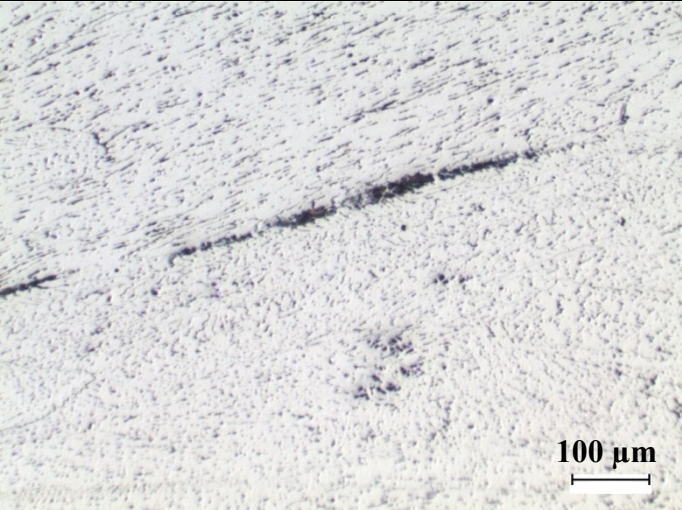
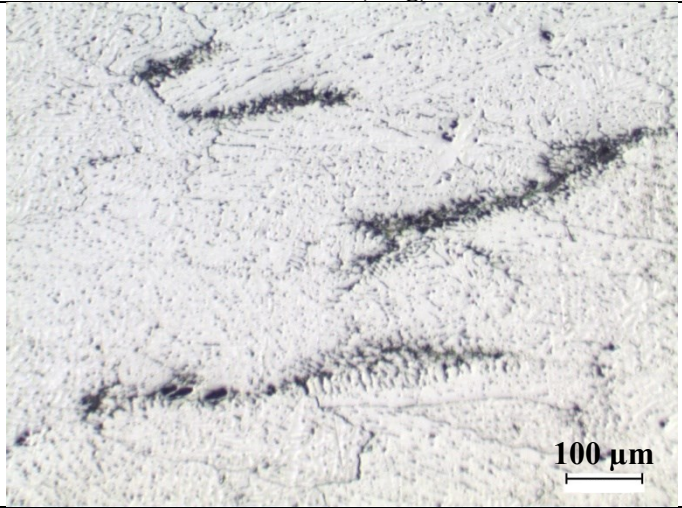

Fotografie dolního a horního okraje kontilitého pásu, naleptaného na fáze, pro vzorek (**Pás MIX 2+2 kg**) jsou v Tabulce 20:

Tabulka 20 Porovnání středů pásů – fáze (podélný směr)

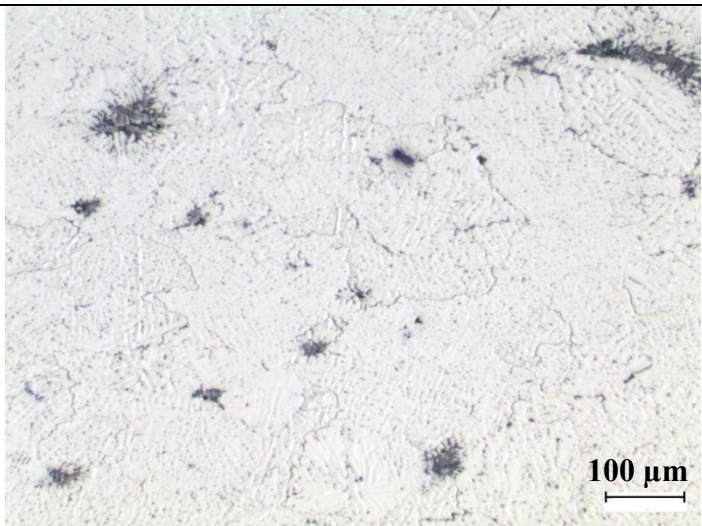
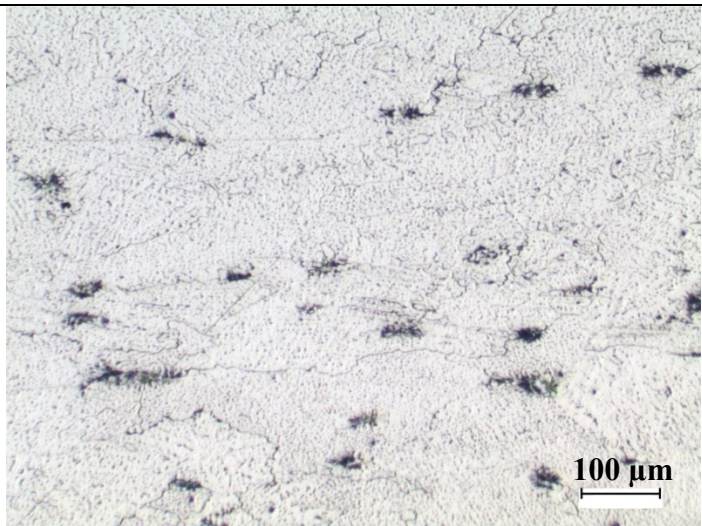
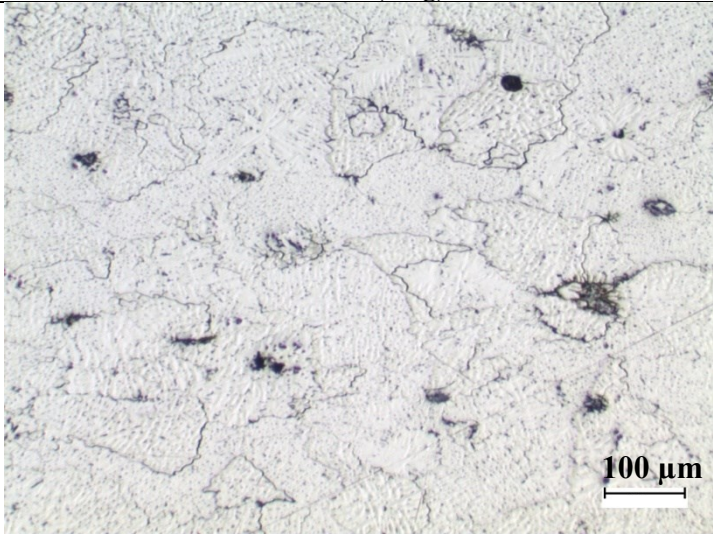
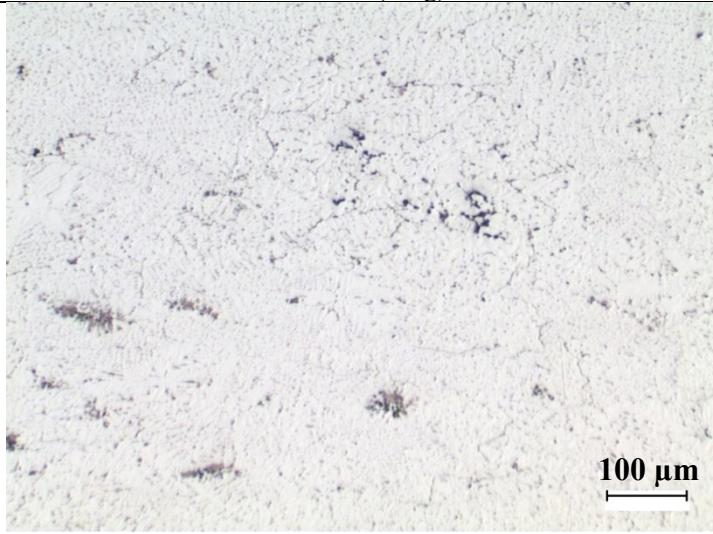
	
<p>Pás MIX (2+2 kg) – dolní okraj pásu (podélný směr)</p>	<p>Pás MIX (2+2 kg) – horní okraj pásu (podélný směr)</p>
	
<p>Pás MIX (2+2 kg) – dolní okraj pásu (příčný směr)</p>	<p>Pás MIX (2+2 kg) – horní okraj pásu (příčný směr)</p>

Porovnání středů jednotlivých pásů naleptaných na fáze udávají Tabulky 21 a 22:

Tabulka 21 Porovnání středů pásů – fáze (podélný směr)

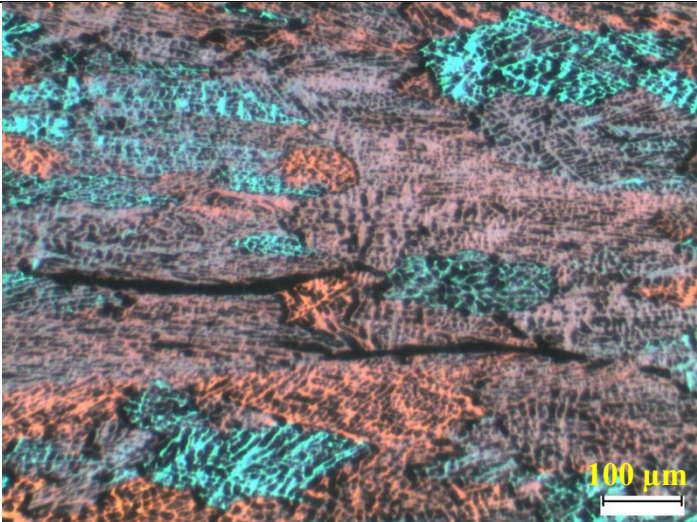
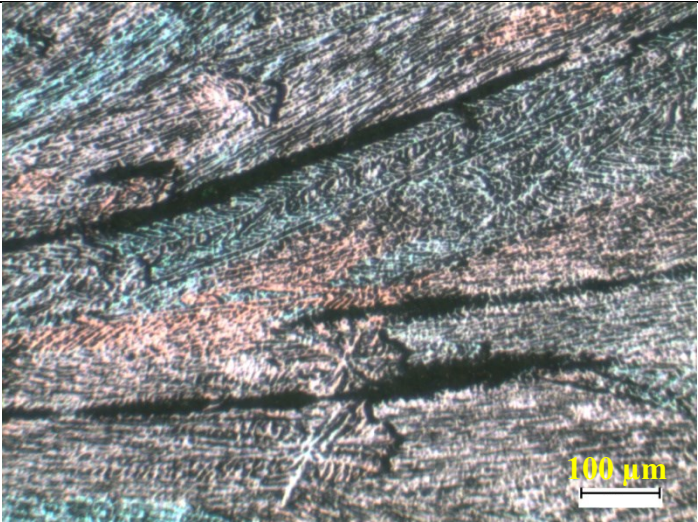
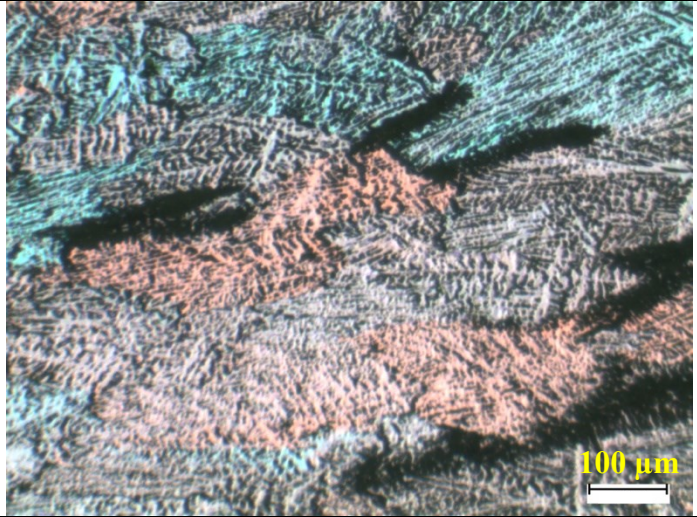
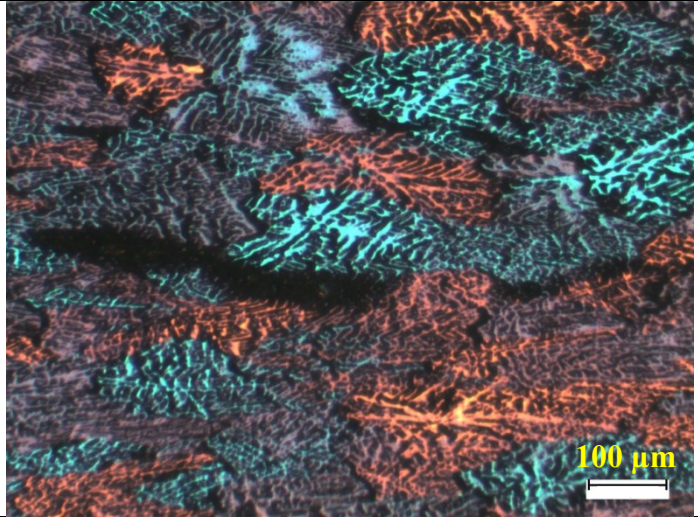
	
<p>Pás TiB (2 kg)</p>	<p>Pás TiC (4 kg)</p>
	
<p>Pás MIX (2+2 kg)</p>	<p>Pás MIX (1+1 kg)</p>

Tabulka 22 Porovnání středů pásů – fáze (příčný směr)

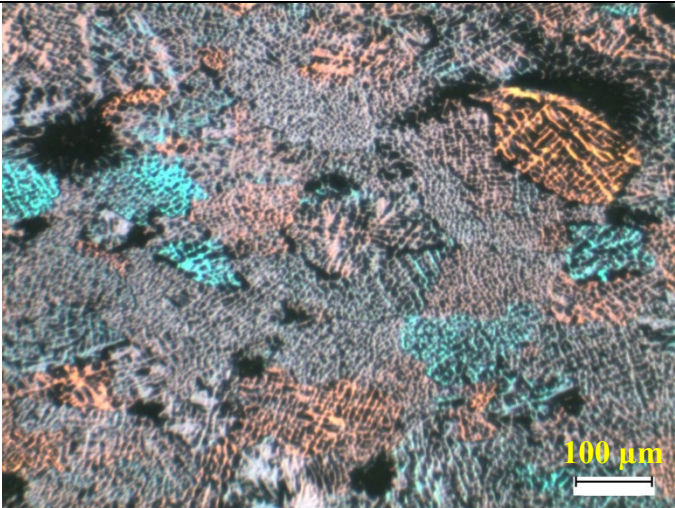
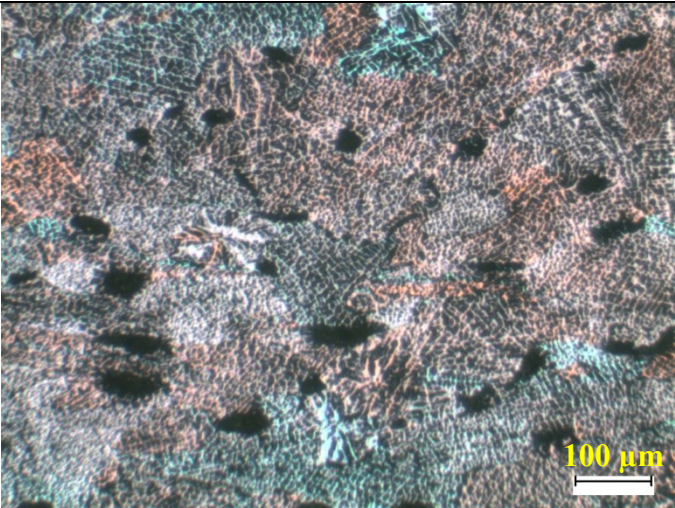
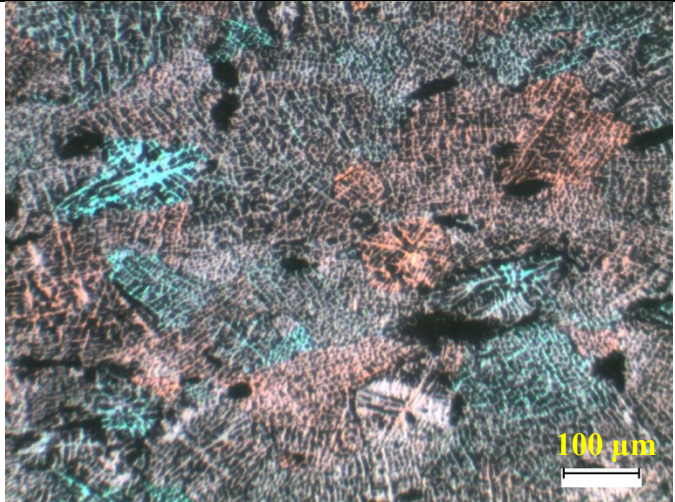
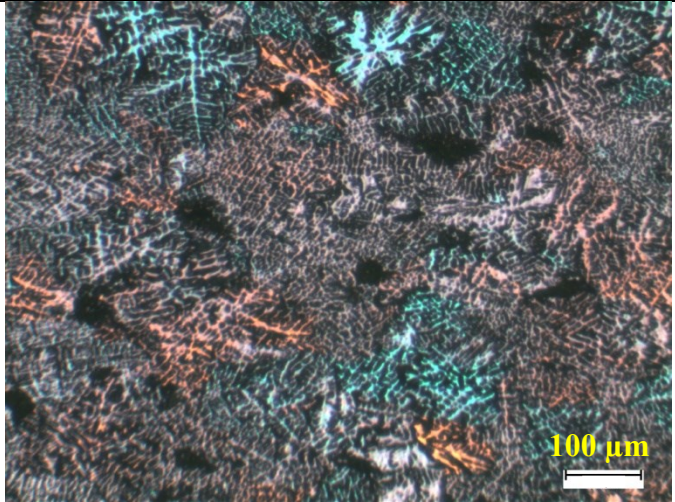
	
<p>Pás TiB (2 kg)</p>	<p>Pás TiC (4 kg)</p>
	
<p>Pás MIX (2+2 kg)</p>	<p>Pás MIX (1+1 kg)</p>

Porovnání velikosti a tvaru zrna jednotlivých vzorků udávají Tabulky 23–28:

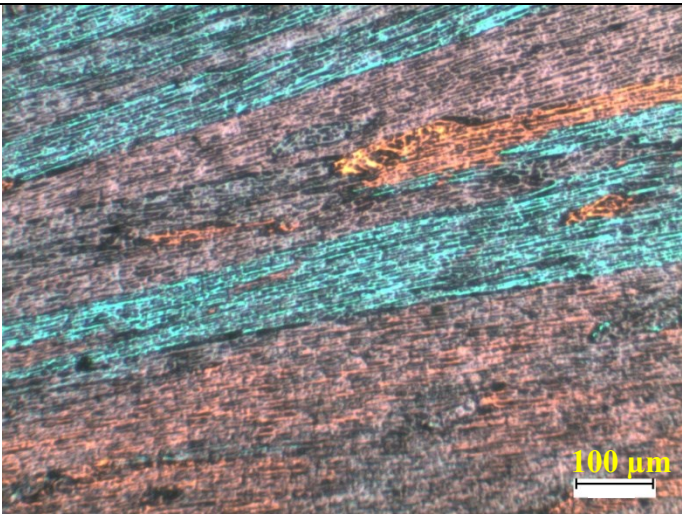
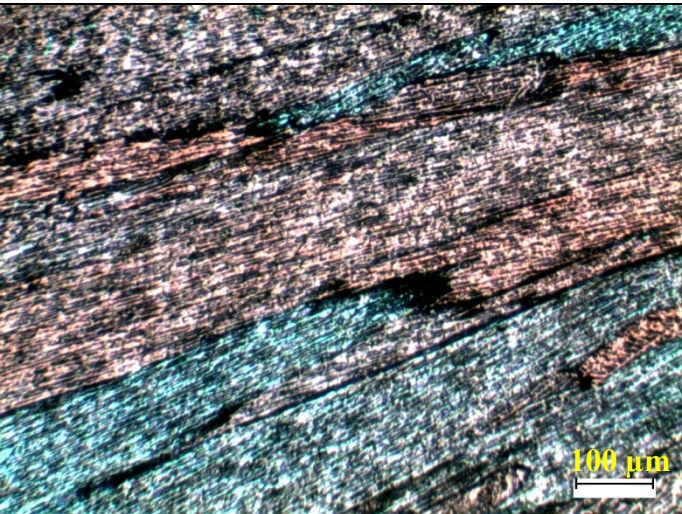
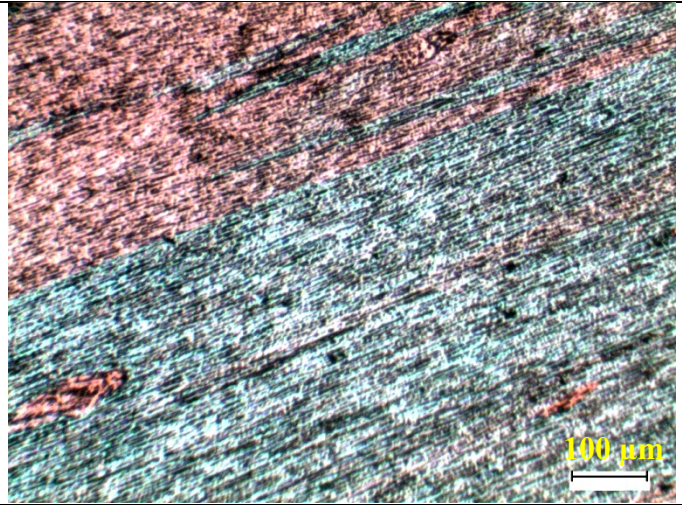
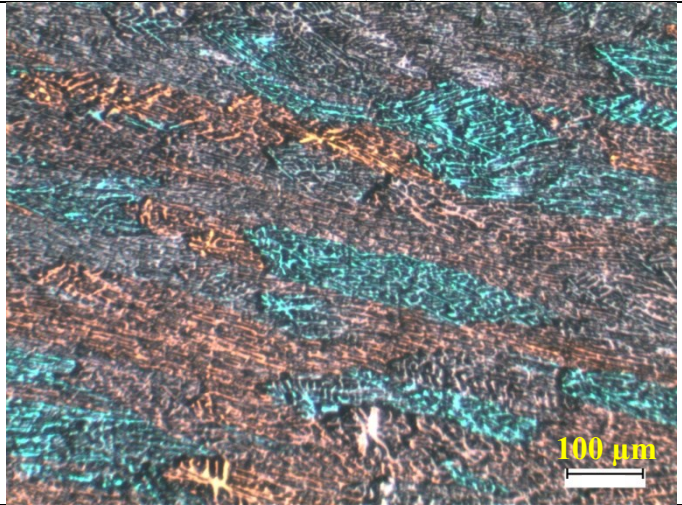
Tabulka 23 Porovnání středů pásů – zrno (podélný směr)

	
<p>Pás TiB (2 kg)</p>	<p>Pás TiC (4 kg)</p>
	
<p>Pás MIX (2+2 kg)</p>	<p>Pás MIX (1+1 kg)</p>

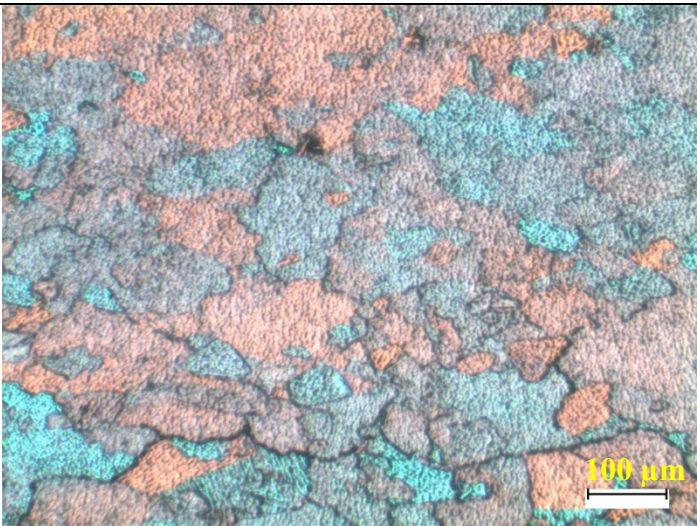
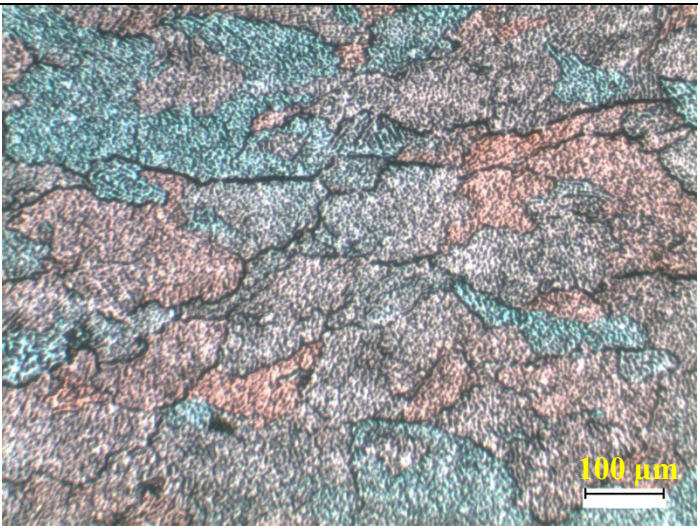
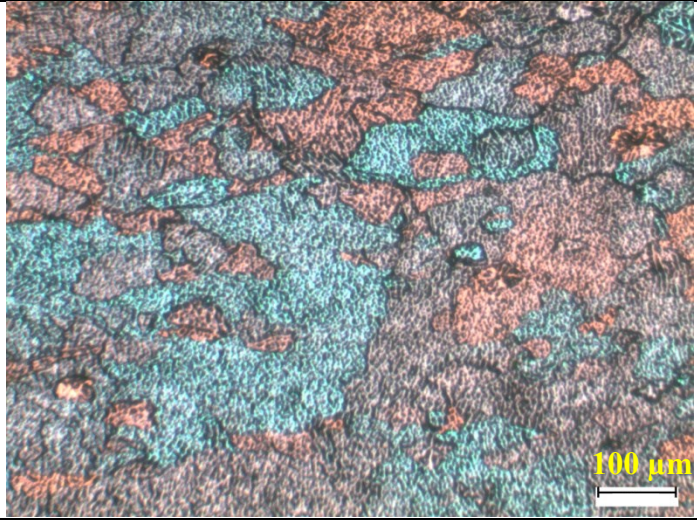
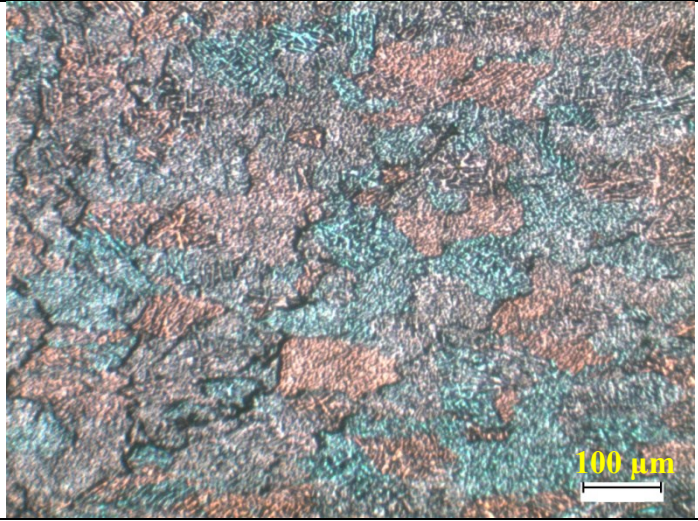
Tabulka 24 Porovnání středů pásů – zrno (příčný směr)

	
<p>Pás TiB (2 kg)</p>	<p>Pás TiC (4 kg)</p>
	
<p>Pás MIX (2+2 kg)</p>	<p>Pás MIX (1+1 kg)</p>

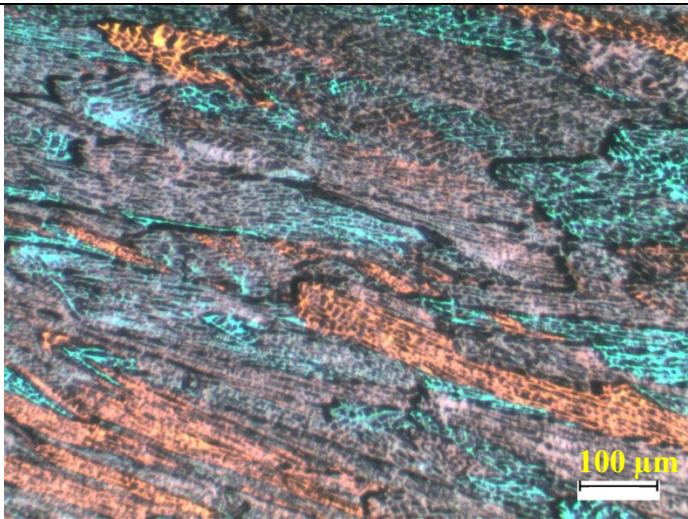
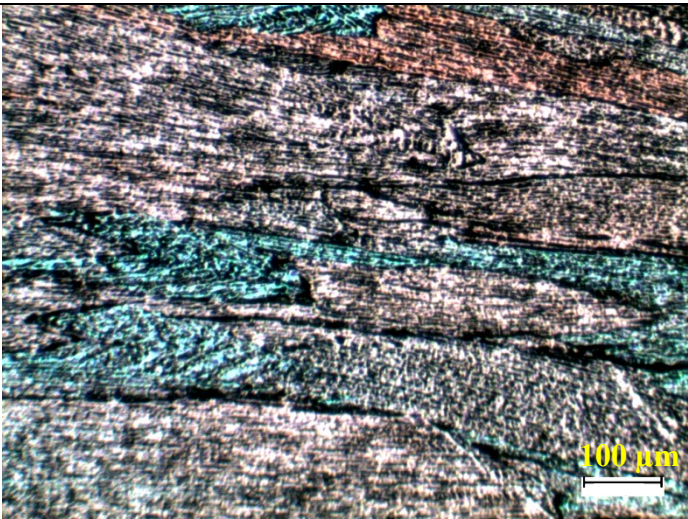
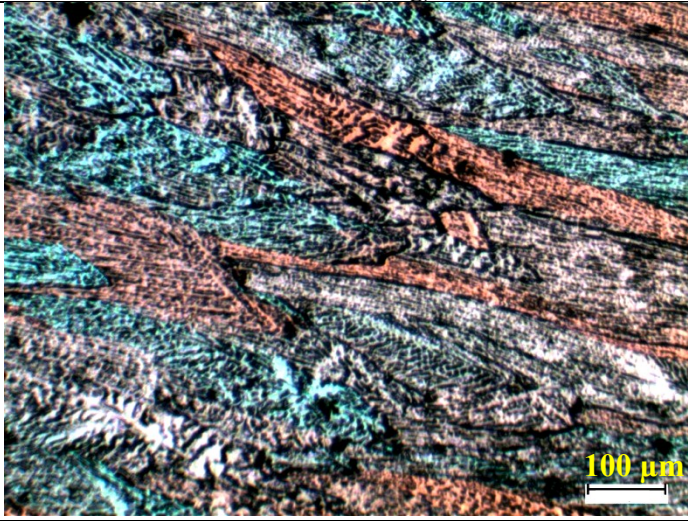
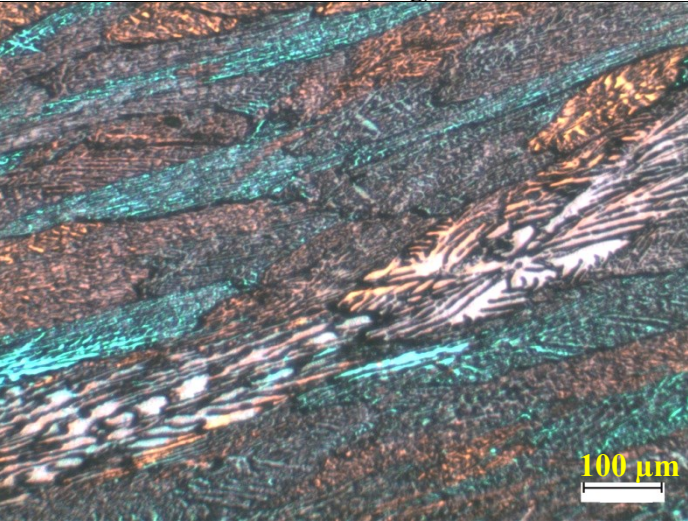
Tabulka 25 Porovnání horních okrajů pásů – zrno (podélný směr)

	
<p>Pás TiB (2 kg)</p>	<p>Pás TiC (4 kg)</p>
	
<p>Pás MIX (2+2 kg)</p>	<p>Pás MIX (1+1 kg)</p>

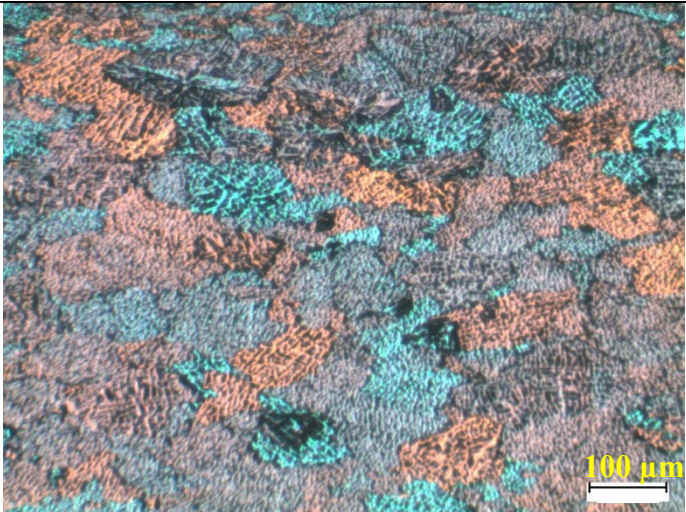
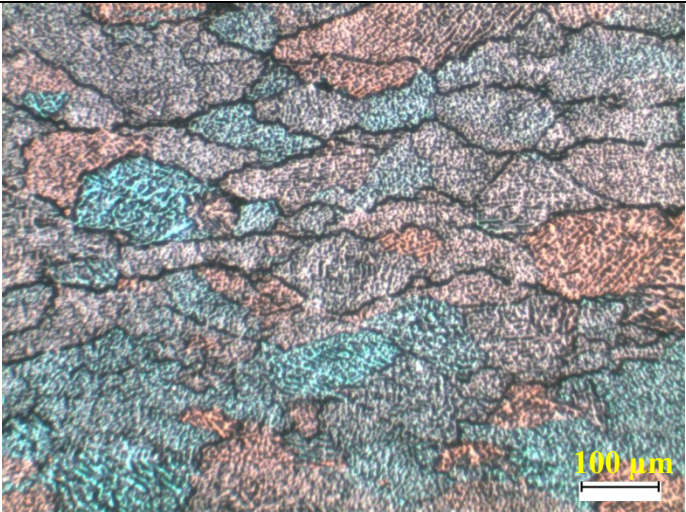
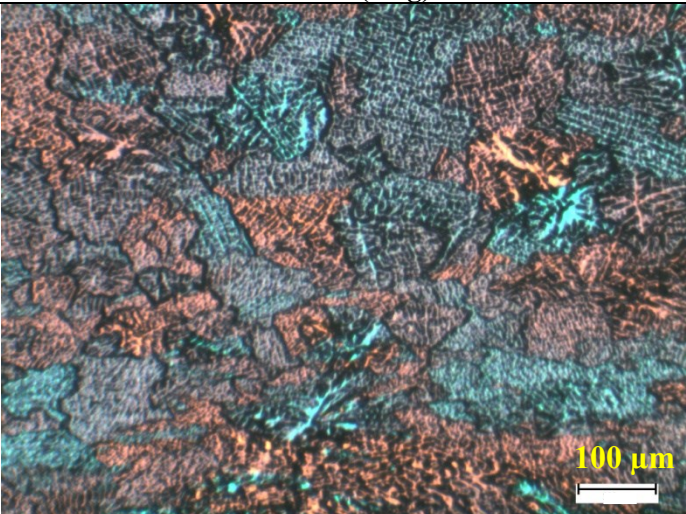
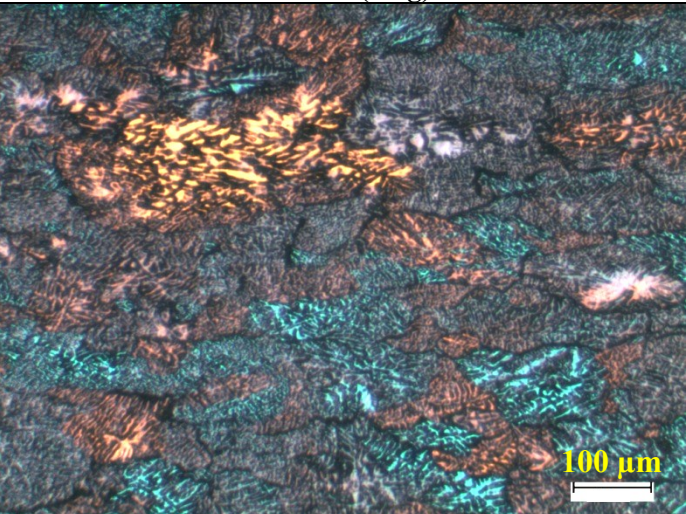
Tabulka 26 Porovnání horních okrajů pásů – zrno (příčný směr)

	
<p>Pás TiB (2 kg)</p>	<p>Pás TiC (4 kg)</p>
	
<p>Pás MIX (2+2 kg)</p>	<p>Pás MIX (1+1 kg)</p>

Tabulka 27 Porovnání dolních okrajů pásů – zrno (podélný směr)

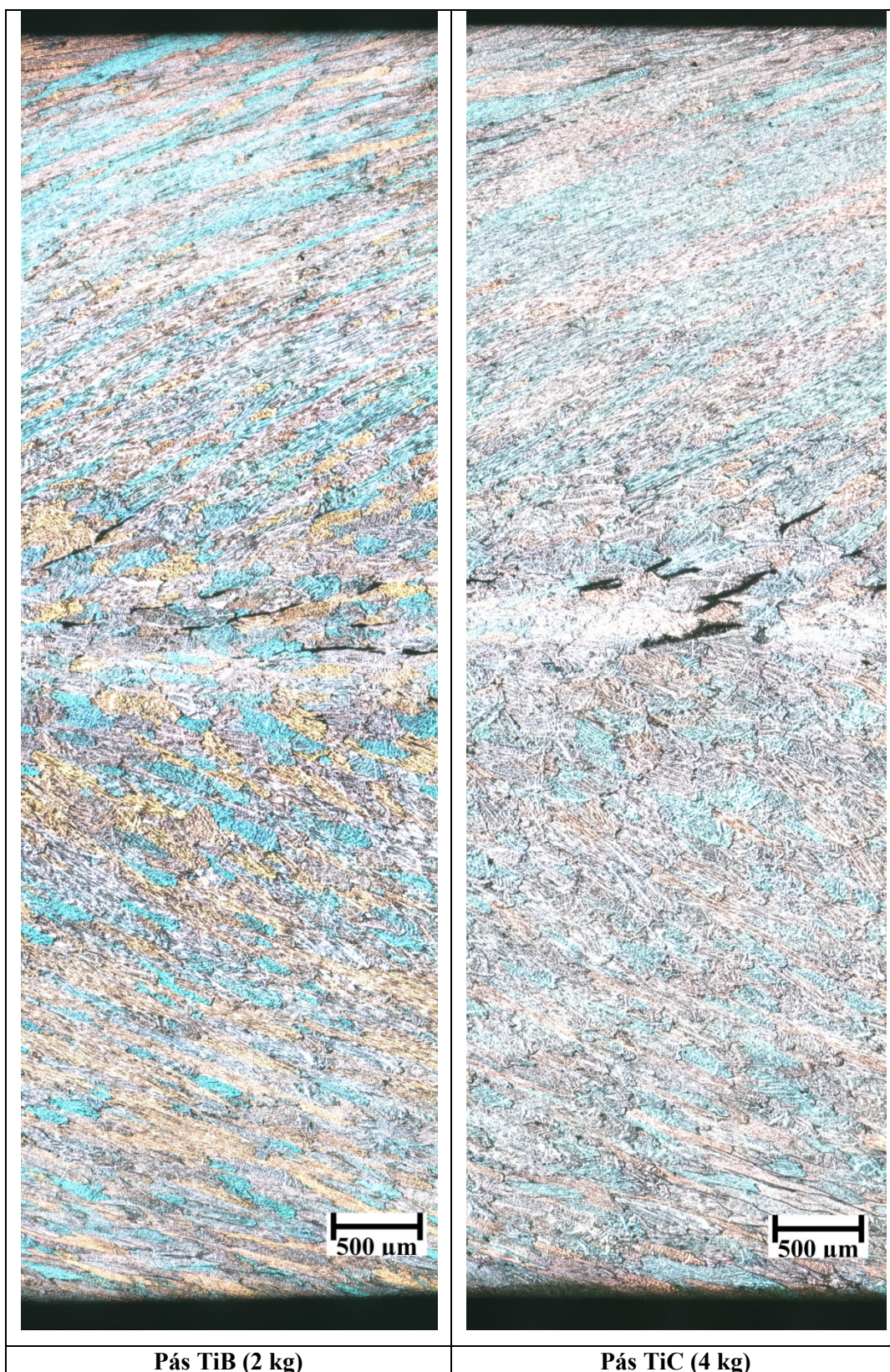
	
<p>Pás TiB (2 kg)</p>	<p>Pás TiC (4 kg)</p>
	
<p>Pás MIX (2+2 kg)</p>	<p>Pás MIX (1+1 kg)</p>

Tabulka 28 Porovnání dolních okrajů pásů – zrno (příčný směr)

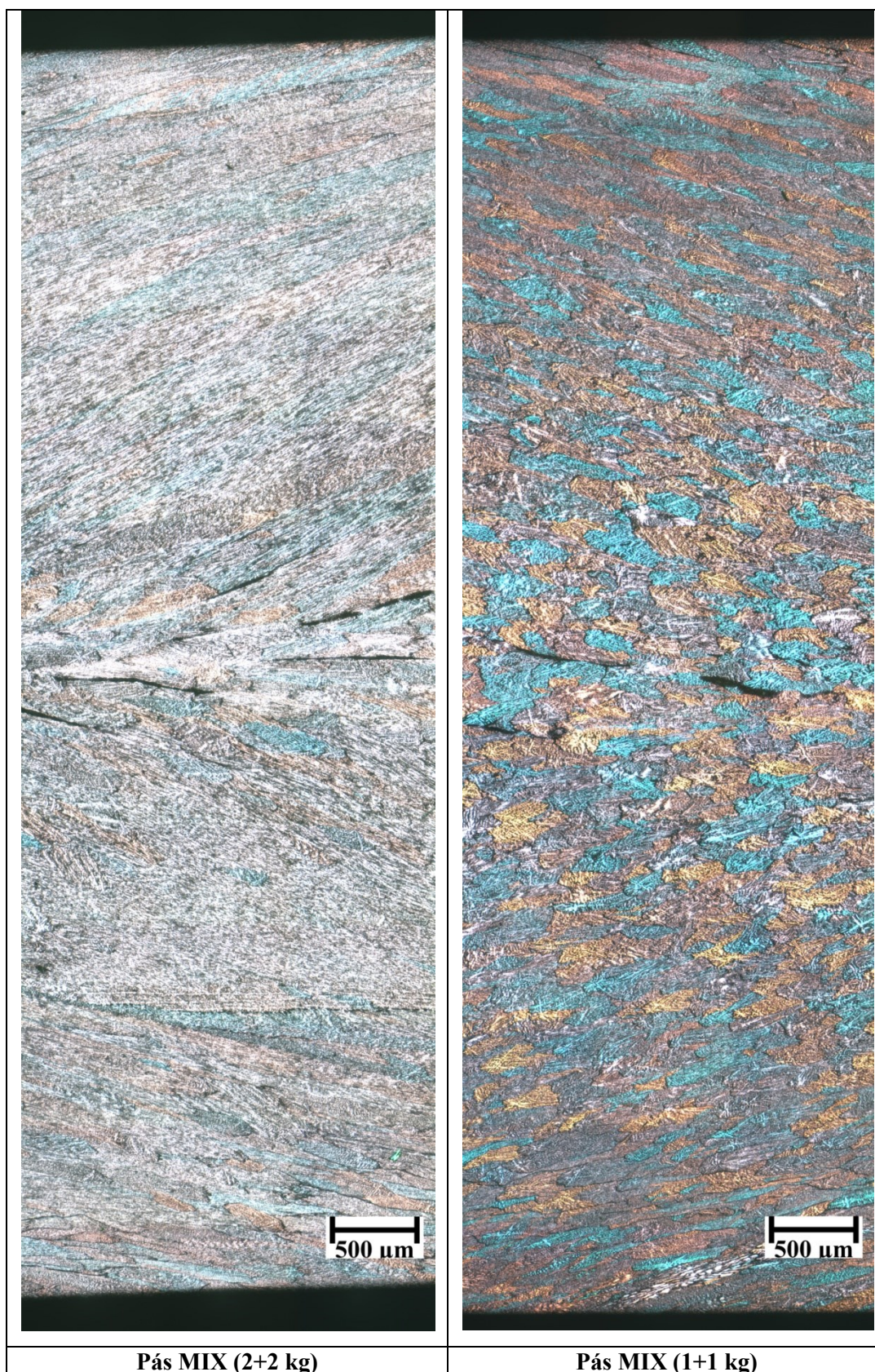
	
<p>Pás TiB (2 kg)</p>	<p>Pás TiC (4 kg)</p>
	
<p>Pás MIX (2+2 kg)</p>	<p>Pás MIX (1+1 kg)</p>

Struktura (zrno) napříč celým průřezem jednotlivých vzorků je vidět v Tabulkách 29 a 30:

Tabulka 29 Zrno napříč celým pásem (podélný směr)



Tabulka 30 Zrno napříč celým pásem (podélný směr)



3.4.2 Rozbor fólií pro pájené výměníky (finální výrobek)

3.4.2.1 Metalografie

K rozboru byly dále dodány vzorky fólií v tvrdém popuštěném stavu (po stabilizačním žíhání) o tloušťce 50–55 μm ze slitiny EN AW-3003+Zr, které se z kontilitých pásů vyrábějí válcováním za studena. Pásky, ze kterých byly fólie vyrobeny, byly různě očkované. Přehled vzorků fólií spolu s informací o jejich tloušťce a o očkovadle použitém při výrobě původního kontilitého pásu udává Tabulka 31.

Tabulka 31 Označení vzorků fólií a informace o použitých očkovadlech

Označení vzorku:	Tloušťka fólie [μm]	Množství Al–5Ti–1B na tunu taveniny [kg]	Množství Al–3Ti–0,15C na tunu taveniny [kg]
Fólie TiB (2 kg)	50	2	x
Fólie TiB (4 kg)	55	4	x
Fólie TiC (4 kg)	50	x	4
Fólie MIX (2+2 kg)	50	2	2

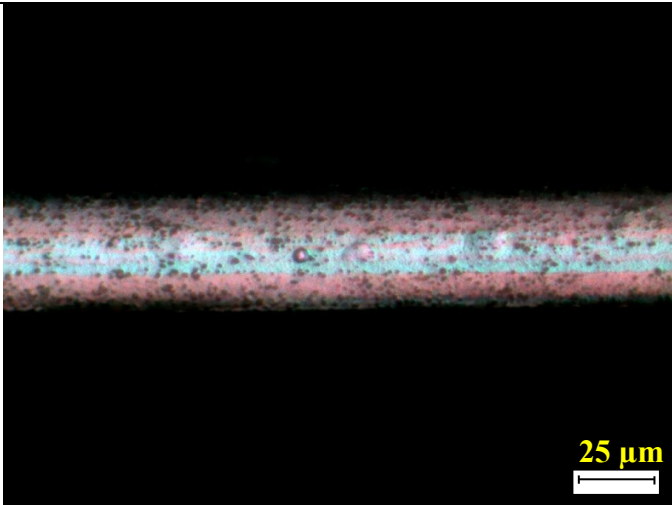
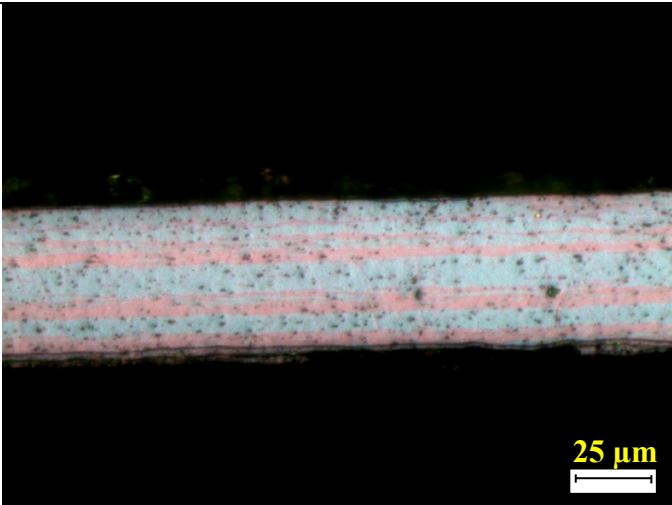
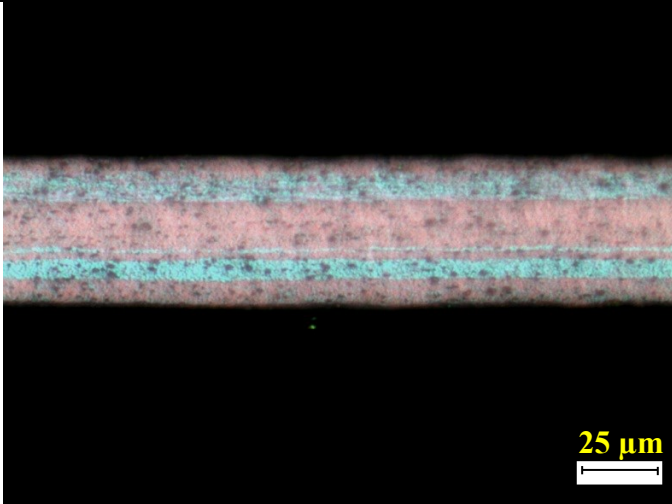
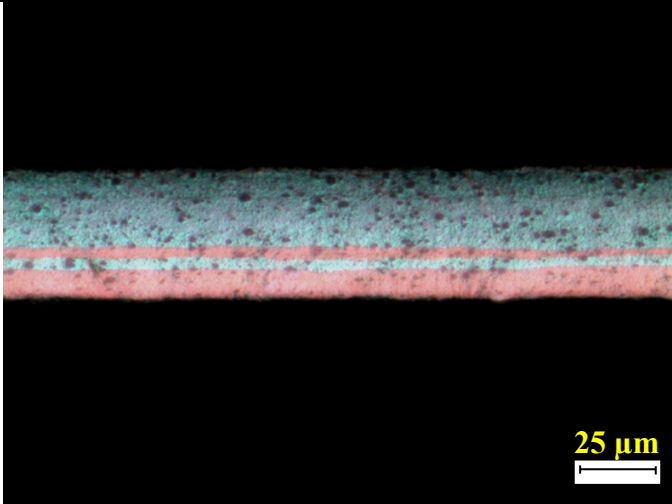
Vzorky byly odebrány v podélném směru. Fólie byly zality do krycí hmoty VersoCit-2 a po jejím vytvrdnutí byly připraveny metalografické výbrusy. Broušení probíhalo na brusce Struers Abramin – neu na brusných papírech se zrnitostí P320, P500, P800, P1000. Na papíře se zrnitostí P320 probíhalo broušení do té doby, dokud nebyly vzorky zarovnané a odstraněna přebytečná krycí hmota. Na každém z brusných papírů zrnitosti P500, P800, P1000 broušení probíhalo po dobu 2–2,5 minut.

Po ukončení broušení byly vzorky doleštěny, nejprve na platně s diamanty D0,7 (0,7 μm) po dobu 4 minut za současného vlhčení lihem a následně na koloidní suspenzi OPS po dobu 2,5 minuty (bez vody). Po ukončení broušení na OPS byla spuštěna voda a vzorky byly po dobu 6 minut promývány. Následně byly vzorky opláchnuty vodou a poté lihem. Po opláchnutí byly vysušeny proudem horkého vzduchu.

Připravené vzorky byly naleptány na zrno v roztoku kyseliny tetrafluorborité (48 %) a vody v poměru 9:400 po dobu 30–60 s při napětí 35 V. Po naleptání byly opláchnuty proudem vody a následně lihem. Zrno bylo pozorováno na invertovaném optickém mikroskopu OLYMPUS PME 3 s kamerou ProgRes CT3 s použitím filtru na polarizované světlo. Pomocí kamery a softwaru NIKON NIS-Elements bylo pro každý vzorek fólie dokumentováno zrno napříč celým průřezem v podélném směru.

Strukturu fólií (zrno) ze slitiny EN AW-3003+Zr v tvrdém stavu dokumentuje Tabulka 32:

Tabulka 32 Struktura fólií (zrno) ze slitiny EN AW-3003+Zr v tvrdém stavu (podélný směr)

 <p>25 μm</p>	 <p>25 μm</p>
Fólie TiB (2 kg)	Fólie TiB (4 kg)
 <p>25 μm</p>	 <p>25 μm</p>
Fólie TiC (4 kg)	Fólie MIX (2+2 kg)

3.4.2.2 Mechanické zkoušky

Vzorky fólií v tvrdém stavu o šířce 15 mm a délce 20 mm byly dány do mechanické laboratoře, kde byla provedena tahová zkouška a určeny mez pevnosti (R_m), mez kluzu ($R_{p0,2}$) a tažnost (A_{50}). Pro tahovou zkoušku bylo použito zařízení MTS Insight 2. Zjištěné hodnoty mechanických vlastností udává Tabulka 33:

Tabulka 33 Hodnoty mechanických vlastností fólií ze slitiny EN AW-3003+Zr v tvrdém stavu

	R_m [MPa]	$R_{p0,2}$ [MPa]	A_{50} [%]
Fólie TiB (2 kg)	212,90	194,30	2,68
Fólie TiB (4 kg)	204,70	187,40	3,13
Fólie TiC (4 kg)	206,70	190,40	1,93
Fólie MIX (2+2 kg)	203,90	188,50	3,10

3.4.2.3 Sagging test

Na vzorcích fólií byl dále proveden tzv. sagging test (zkouška průhybové odolnosti), což je technologická zkouška, která má simulovat namáhání materiálů v reálných podmínkách. Tato zkouška je určena pro fólie používané pro výrobu pájených výměníků. Princip a postup metody je u výrobce popsána ve vnitropodnikové směrnici [41]:

Princip metody spočívá ve zjištění vzpěrné odolnosti fólie určené pro výrobu pájených výměníků. Vzorky se pro tuto zkoušku odebírají po poslední provedené technologické operaci (tzn. po podélném dělení pásů na svitky). Odebírají se v počtu 5 ks. Vzorky musí být rovné a nesmí vykazovat žádné známky deformace. Z odebraných vzorků jsou dvoubřitými nůžkami vystřiženy menší pásy šířky 15 mm a délky cca 220 mm. Na páscích nesmí být přítomen žádný otřep, který by způsoboval vzpěr vzorku a zcela tak zkresloval měření.

Vystřižené pásy se upínají do speciálního držáku definované tloušťky a hmotnosti (viz Obr. 25 [41]) z nerezové oceli, což zajistí správnou rychlost náběhu vzorku na teplotu pájení ($580\text{--}605\text{ }^{\circ}\text{C}$)²⁴. Pásy se musí umístit tak, aby vznikl na hraně stojanu převis (50 ± 3) mm. Minimální mezera mezi jednotlivými vzorky jsou 4 mm. Pro každý zkoušený svitek fólie se zkouší minimálně 2 vzorky (v této práci byly hodnoceny pro každý zkoumaný svitek 4 vzorky).

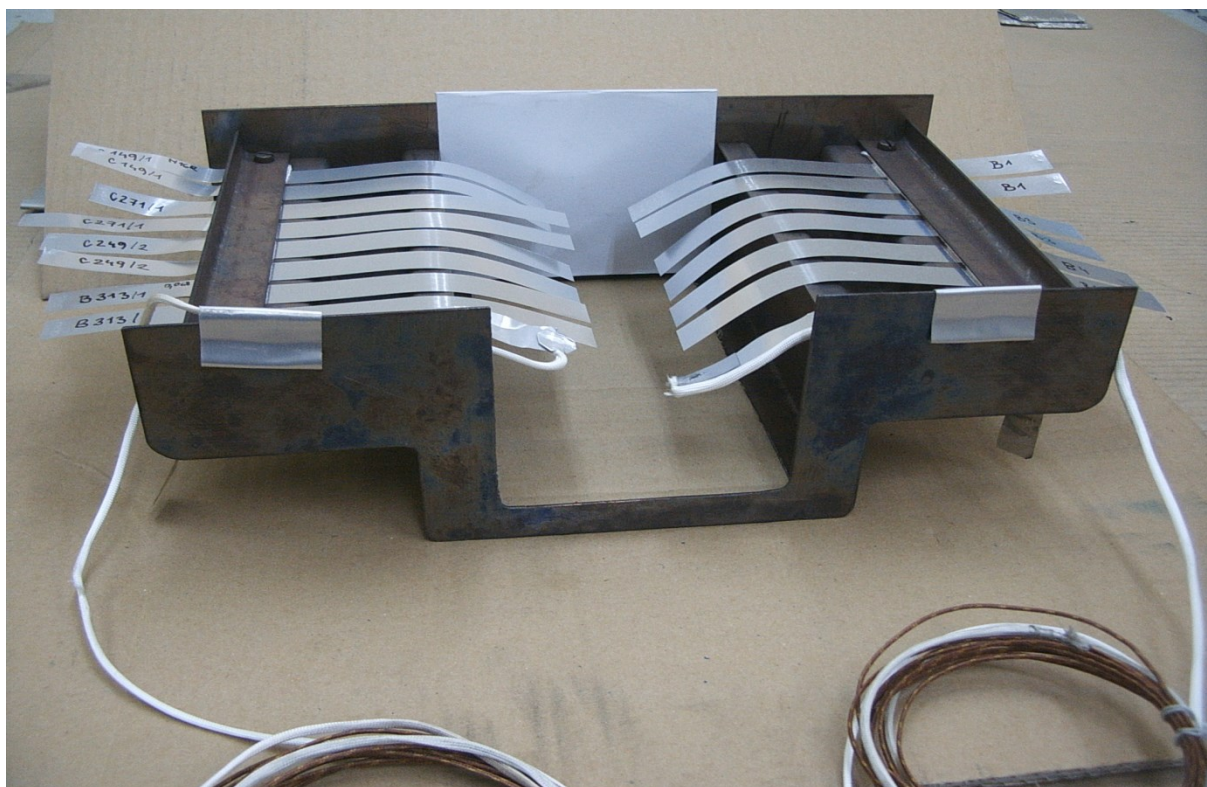
²⁴ Pro prodloužení doby náběhu lze použít bandáž z hliníkové fólie s tloušťkou 0,05–0,20 mm.

Maximální kapacita držáku je 16 vzorků, přičemž jsou vzorky naskládány po 8 na obou stranách stojanu. K poslednímu pásku na každé straně držáku je připevněn kalibrovaný termočlánek, který má kontrolní funkci. Před zahájením testu je změřena a zaznamenána výška jednotlivých vzorků ode dna držáku s přesností ± 1 mm.

Po ukončení přípravných činností je držák se vzorky zakryt víkem, aby se zabránilo ovlivnění vzorků cirkulací pecní atmosféry, a jsou zapojeny kontrolní termočlánky. Celá tato měřicí aparatura je vložena do laboratorní pece vytemperované na teplotu 605 °C (pájecí teplota). Doba temperování je 4,5 hodiny. Pro stanovenou teplotu vzorků na výdrži je nastavena laboratorní pec o 3–5 °C vyšší, než je stanovená konečná teplota vzorků (určuje se kontrolním termočlánkem). Doba výdrže na teplotě v intervalu 580–605 °C je 7 minut. Po uplynutí této doby je měřicí aparatura vytažena z pece a nechá se volně ochlazovat na vzduchu. Po ochlazení je změřena a zaznamenána výška volných konců jednotlivých vzorků. Výsledkem zkoušky je rozdíl výšky jednotlivých vzorků (určuje se jako průměr hodnot vzorků ze stejného svitku) v mm před a po tepelné zátěži. Je zaznamenán i teplotní profil zkoušky.

převzato z [41], upraveno

Zkušební aparaturu, ve které jsou upnuty vzorky fólií, zachycuje Obr. 25 [41]. Obrázek zachycuje vzorky v době po ukončení pájecího testu a je z něj dobře patrné, že u vzorků fólií, které byly původně ve vodorovné poloze, došlo k průhybu:



Obr. 25 Aparatura pro sagging test po ukončení pájecí zkoušky [41]

Výsledky pájecího testu udává Tabulka 34. V Tabulce jsou rovněž uvedeny průměry měření a směrodatné odchylky pro výběrový soubor. Tloušťka vzorků je uvedena v Tabulce 31.

Tabulka 34 Výsledky sagging testu

Označení vzorku	Číslo vzorku	Výška před pájením [mm]	Výška po pájení [mm]	Rozdíl výšek [mm]
Fólie TiB (2 kg)	1	70,00	48,00	22,00
Fólie TiB (2 kg)	2	70,00	49,00	21,00
Fólie TiB (2 kg)	3	71,00	43,00	28,00
Fólie TiB (2 kg)	4	69,00	43,00	26,00
Průměr		x	x	24,25
Směrodatná odch.		x	x	3,30
Fólie TiB (4 kg)	1	68,00	63,00	5,00
Fólie TiB (4 kg)	2	67,00	63,00	4,00
Fólie TiB (4 kg)	3	66,00	61,00	5,00
Fólie TiB (4 kg)	4	65,00	56,00	9,00
Průměr		x	x	5,75
Směrodatná odch.		x	x	2,22
Fólie TiC (4 kg)	1	68,00	56,00	12,00
Fólie TiC (4 kg)	2	68,00	55,00	13,00
Fólie TiC (4 kg)	3	69,00	55,00	14,00
Fólie TiC (4 kg)	4	x	x	x
Průměr		x	x	13,00
Směrodatná odch.		x	x	1,00
Fólie MIX (2+2 kg)	1	70,00	45,00	25,00
Fólie MIX (2+2 kg)	2	66,00	43,00	23,00
Fólie MIX (2+2 kg)	3	71,00	47,00	24,00
Fólie MIX (2+2 kg)	4	71,00	48,00	23,00
Průměr		x	x	23,80
Směrodatná odch.		x	x	0,96

Paralelně se sagging testem byly připraveny další vzorky fólií o šířce 15 mm a délce 220 mm, které byly zabaleny do hliníkové fólie a uloženy do pece volně. Vzorky byly podrobeny stejnému teplotnímu režimu jako v případě sagging testu. Po vyjmutí z pece byly ponechány, aby vychladly, a poté byly dány do mechanické laboratoře. Zde byla provedena tahová zkouška a stanoveny hodnoty meze pevnosti (R_m), meze kluzu ($R_{p0,2}$) a tažnosti (A_{50}) na trhacím stroji MTS Insight 2. Zjištěné hodnoty mechanických vlastností po pájení udává Tabulka 35:

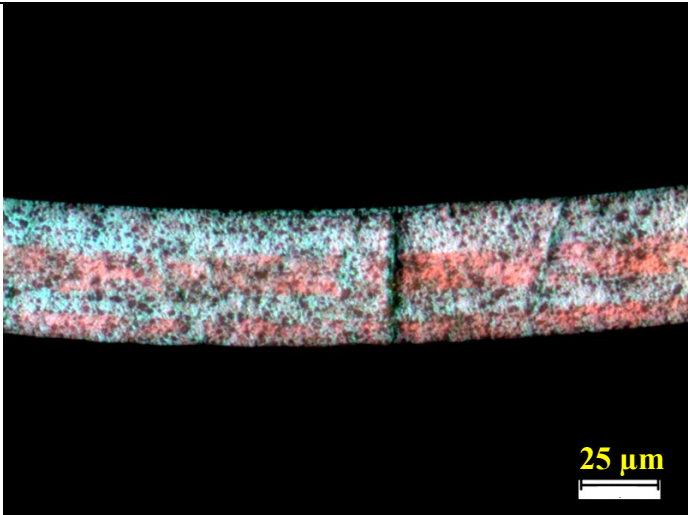
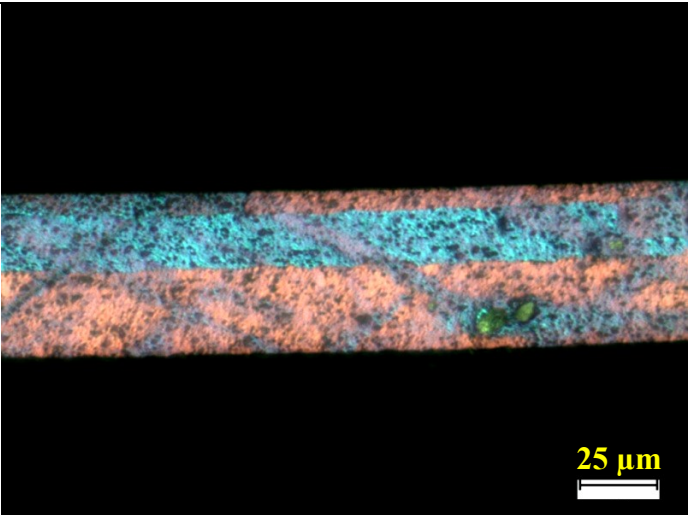
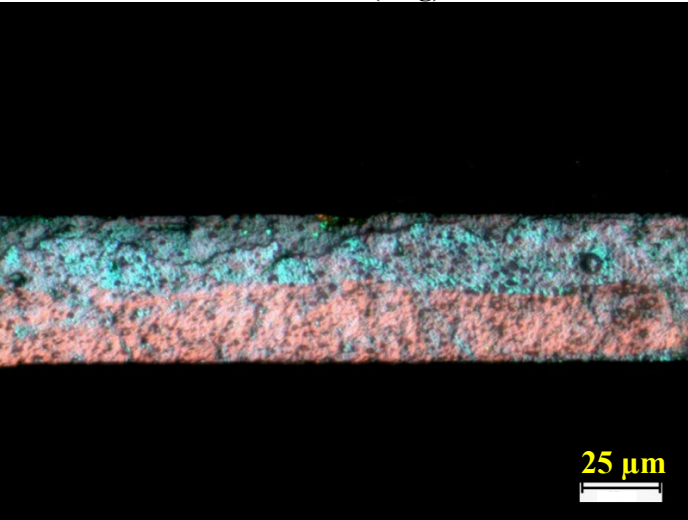
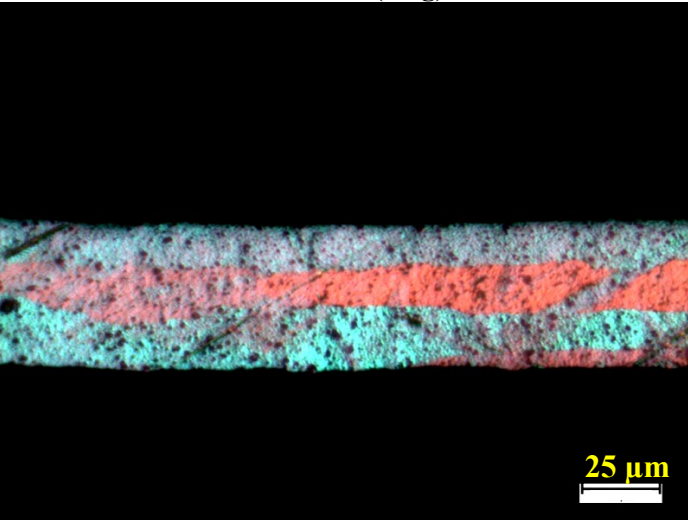
Tabulka 35 Hodnoty mechanických vlastností fólií ze slitiny EN AW-3003+Zr po pájecím režimu

	R_m [MPa]	$R_{p0,2}$ [MPa]	A_{50} [%]
Fólie TiB (2 kg)	118,20	55,15	4,13
Fólie TiB (4 kg)	122,70	60,84	5,93
Fólie TiC (4 kg)	121,70	55,68	4,36
Fólie MIX (2+2 kg)	123,60	55,68	5,90

Na vzorcích po sagging testu byl dále proveden rozbor mikrostruktury. Vzorky byly připraveny stejným způsobem jako v 3.4.2.1, tzn. byly připraveny metalografické výbrusy a vzorky byly naleptány na zrno, aby bylo patrné, jaký je rozdíl ve struktuře fólií mezi stavem před pájecím testem a stavem po pájecím testu.

Strukturu fólií (zrno) ze slitiny EN AW-3003+Zr po pájení v podélném směru dokumentuje Tabulka 36.

Tabulka 36 Struktura fólií (zrno) ze slitiny EN AW-3003+Zr po pájení (podélný směr)

	
<p>Fólie TiB (2 kg)</p>	<p>Fólie TiB (4 kg)</p>
	
<p>Fólie TiC (4 kg)</p>	<p>Fólie MIX (2+2 kg)</p>

3.4.3 Měření měrné elektrické vodivosti

Posledním prováděným měřením bylo měření měrné elektrické vodivosti kontilitých pásů a finálních fólií. Vodivost fólií byla porovnávána ve stavu před pájením (v tvrdém stavu) i ve stavu po pájení. Měření probíhalo metodou vířivých proudů pomocí zařízení SIGMATEST 2.069. Přístroj byl nejdříve kalibrován pomocí kalibrační destičky, aby byl správně nastaven měřicí rozsah. Poté byla měřena vodivost jednotlivých vzorků.

Podle přílohy k vnitropodnikové směrnici [42] byla pro měření vodivosti kontilitých pásů nastavena frekvence 240 kHz. Vodivost byla změřena v 10 náhodných místech kontilitého pásu (5 na každé ze 2 stran pásu) pomocí měřicí sondy. Vodivost byla stanovena jako průměr těchto 10 měření. Výsledky měření vodivosti kontilitých pásů udává Tabulka 37:

Tabulka 37 Hodnoty měrné elektrické vodivosti kontilitých pásů

Vzorek	Průměrná vodivost [MS.m ⁻¹]	Směrodatná odchylka [MS.m ⁻¹]
Pás TiB (2 kg)	14,19	0,02
Pás TiC (4 kg)	14,10	0,04
Pás MIX (1+1) kg	14,95	0,07
Pás MIX (2+2 kg)	13,92	0,03

Pro měření vodivosti fólií s malou tloušťkou (0,063–0,050 mm) předepisuje příloha vnitropodnikové směrnice frekvenci 480 kHz [42], přičemž musí být vytvořen vzorek, který je tvořen 6 vrstvami fólie, mezi kterými nesmí být žádná mezera. Vzorek pro měření vodivosti fólií pro pájené výměníky, byl tedy poskládan tak, aby byla měřena 6x tloušťka fólie. Vodivost byla měřena pomocí sondy v 10 náhodných místech vzorku (5 na každé ze 2 stran vzorku). Výsledná hodnota byla stanovena jako průměr těchto 10 měření. [42]

Výsledky měření vodivosti pro vzorky fólií v tvrdém stavu udává Tabulka 38.

Tabulka 38 Hodnoty vodivosti fólií v tvrdém stavu (před pájením)

Vzorek	Průměrná vodivost [MS.m ⁻¹]	Směrodatná odchylka [MS.m ⁻¹]
Fólie TiB (2 kg)	27,38	0,91
Fólie TiB (4 kg)	26,81	0,56
Fólie TiC (4 kg)	27,21	0,60
Fólie MIX (2+2 kg)	27,36	0,59

Výsledky měření vodivosti pro vzorky fólií po pájení udává Tabulka 39.

Tabulka 39 Hodnoty vodivosti fólií po pájení

Vzorek	Průměrná vodivost [MS.m⁻¹]	Směrodatná odchylka [MS.m⁻¹]
Fólie TiB (2 kg)	22,09	0,58
Fólie TiB (4 kg)	22,15	0,31
Fólie TiC (4 kg)	21,87	0,50
Fólie MIX (2+2 kg)	21,13	0,80

Pro správné určení elektrické vodivosti je ve všech případech nutné, aby bylo zajištěno vhodné prostředí pro měření. Musí být odstíněny všechny vlivy, které by výsledky měření vodivosti zkreslovaly. Tzn. měření musí probíhat na podložce z izolačního materiálu (např. dřevěný stůl). Dále musí být teplota měřicí sondy přibližně stejná jako teplota vzorku. I když je přístroj nastaven tak, aby rozdíly v teplotách sondy a vzorku kompenzoval, předepisuje vnitropodniková směrnice výrobce maximální přípustnou teplotní diferenci $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$. [42]

4 Diskuse

4.1 Laboratorně připravené vzorky

4.1.1 Křivky ochlazování

Prvním provedeným experimentem na laboratorně připravených vzorcích byla konstrukce křivek ochlazování (závislost teplotního průběhu na čase). Křivky jsou znázorněny na Obr. 23 a 24 a je z nich patrné, že teplota izotermické prodlevy, která značí přechod z taveniny do tuhé fáze, silně závisí na druhu očkovačla (na jeho kvalitativním složení) a na množství očkovačla dávkovaného do taveniny. Parametry křivek ochlazování pro jednotlivé navážky blíže popisuje Tabulka 40. Intervaly izotermické prodlevy byly stanoveny podle částí ochlazovacích křivek z Obr. 23 a 24, které nejvíce odpovídaly úsekům, v nichž se závislost teploty na čase blíží konstantní funkci.

Tabulka 40 Parametry křivek ochlazování

Označení vzorku	Zvolený interval izotermické prodlevy (Doba izotermické prodlevy) [s]	Prům. teplota při izotermické prodlevě [°C]
Neočkovan	7–14 (7)	651,58
TiB (2 kg)	9–17 (8)	654,26
TiB (4 kg)	6–15 (9)	656,68
TiB (8 kg)	6–18 (12)	657,28
TiC (4 kg)	9–23 (14)	654,89
MIX (1+1 kg)	7–10 (3)	654,02
MIX (2+2 kg)	7–15 (8)	654,47
MIX (8+18 kg)	6–13 (7)	658,51

Nejnižší teplotu izotermické výdrže (nejnižší teplotu krystalizace) vykazoval vzorek, který očkovan nebyl (ozn. **Neočkovan**), tzn. nebyly do něj uměle přidány zárodky, které by nukleaci podporovaly. Všechny očkované vzorky vykazovaly oproti tomuto vzorku podstatně vyšší teploty izotermické výdrže (alespoň o 2,5 °C).

Z očkovaných vzorků měl nejnižší teplotu izotermické prodlevy vzorek **MIX (1+1 kg)**, což také odpovídá nejmenšímu množství očkovačla, pokud je uvažován vysoký rozdíl v poměrech Ti:B u Al–5Ti–1B a Ti:C u Al–3Ti–0,15C. O něco vyšší teplotu prodlevy měly vzorky s označením **TiB (2 kg)**, **MIX (2+2 kg)** a **TiC (4 kg)** (uvedeny v pořadí podle rostoucí teploty izotermické výdrže).

Zbylé tři vzorky **TiB (4 kg)**, **TiB (8 kg)** a **MIX (8+18 kg)** byly oproti ostatním očkovány mnohem více. I zde se s rostoucím množstvím zavedené očkovací předslitiny posouvala teplota izotermické výdrže směrem k vyšším teplotám. Zajímavým zjištěním ale je, že od určitého množství očkovačla zavedeného do taveniny není trend rostoucí teploty izotermické výdrže s rostoucím množstvím očkovačla tak výrazný. Zatímco při zvýšení množství z 1,76 kg Al-5Ti-1B (vzorek **TiB (2 kg)**) na 3,89 kg Al-5Ti-1B (vzorek **TiB (4 kg)**) na tunu taveniny došlo k posunutí teploty izotermické výdrže asi o 2,5 °C, při zvýšení z 3,89 kg Al-5Ti-1B (vzorek **TiB (4 kg)**) na 7,72 kg Al-5Ti-1B (vzorek **TiB (8 kg)**) na tunu taveniny se teplota výdrže posunula pouze o cca 0,6 °C. Čím vyšší je teplota krystalizace, tím by měla být také menší velikost zrna.

Další zajímavou charakteristikou křivek ochlazování je doba izotermické prodlevy (délka přímkového úseku na Obr. 23 a 24). U většiny vzorků byla doba izotermické prodlevy přibližně stejná a pohybovala se v intervalu 7–9 s. Výrazně kratší dobu výdrže na teplotě krystalizace měl vzorek **MIX (1+1 kg)** – pouze 3 s. Naopak výrazně delší byly doby izotermické prodlevy u vzorků **TiB (8 kg)** – 12 s a **TiC (4 kg)** – 14 s. Experimentem se neprokázala žádná jednoznačná závislost doby izotermické výdrže na kvalitativním složení očkovačla ani na jeho množství. To však nemusí znamenat, že daná závislost neexistuje. Délka izotermického úseku by měla odpovídat i podmínkám ochlazování, tzn. pro stejné podmínky ochlazování by měla být podobná. Pro ověření případné závislosti by bylo vhodné experiment opakovat a sestavit větší statistický soubor.

4.1.2 Vzorky pro hodnocení makrostruktury

V návaznosti na experiment s křivkami ochlazování byly připraveny vzorky pro hodnocení makrostruktury (navážky viz Tabulka 17) – zjednodušená zkouška ACF z [35]. Některé navážky, oproti křivkám ochlazování, chyběly – vzorky: **TiB (8 kg)** a **MIX (8+18 kg)**. Ty jsou očkovány příliš velkým množstvím inokulačních slitin, což by z pohledu výroby nemělo smysl, protože by vznikaly velké klastry očkovacích částic, které by způsobovaly děrovitost výsledných výrobků [23].

Naopak byly připraveny některé nové navážky – vzorky: **TiB (1 kg)** a **TiC (2 kg)**, které by mohly mít praktický význam, pokud by se toto očkování ukázalo jako dostatečné. Dále byl výrobcem dodán vzorek odebraný přímo z kontilití, z místa po zavedení očkovačla do licího koryta – ozn. **Výroba (2+2 kg)**. Byl také připraven druhý vzorek, který odpovídal navážce cca 2 kg Al-5Ti-1B + 2 kg Al-3Ti-0,15C na tunu taveniny (ozn. **MIX_2 (2+2 kg)**).

Porovnání mikrostruktur vzorků při použití různých množství inokulačních slitin udává Tabulka 18. Na základě Tabulky 18 lze pro očkovač Al–5Ti–1B potvrdit závěry získané z analýzy křivek ochlazování. S rostoucím množstvím očkovače (a tedy i s rostoucí teplotou izotermické výdrže) u nich dochází k výraznějšímu zjemnění zrna. Vzorek **TiB (1 kg)** byl nejméně očkovan, a proto u něj bylo zrno největší a nedošlo k potlačení růstu kolumnárních krystalů na okrajích ingotu. Naopak vzorek **TiB (4 kg)** byl očkovaný nejvíce, a tudíž u něj zrno bylo velmi jemné v celém průřezu. Vzorek **TiB (2 kg)** se charakterem zrna nacházel mezi oběma předešlými variantami.

Naopak u Al–3Ti–0,15C bylo zaznamenáno jemnější zrno a tendence k potlačení růstu kolumnárních krystalů na okrajích ingotu při nižší navážce očkovače **TiC (2 kg)**, než u navážky vyšší **TiC (4 kg)**, což je v rozporu s logickým předpokladem. To může být dáno buď chybou měření, nebo skutečností, že 2 kg inokulačního činidla Al–3Ti–0,15C na tunu taveniny EN AW-3003+Zr jsou optimálním množstvím. Tato teorie je však málo pravděpodobná a musela by být dále ověřena.

Totéž se projevilo u vzorků, kde byla použita kombinace obou očkovačů. Lepší zjemnění zrna totiž vykazoval vzorek **MIX (1+1 kg)**, než vzorky **MIX_1 (2+2 kg)**, **MIX_2 (2+2 kg)** a **Výroba (2+2 kg)**, a to i přes to, že u této navážky probíhala podle Obr. 24 krystalizace při nejnižší teplotě (z očkovaných vzorků). I tady je otázkou, jestli daná věc byla způsobena chybou měření, nebo se jedná o optimální poměr očkovačů. U všech vzorků z této skupiny však došlo k významnému zjemnění zrna.

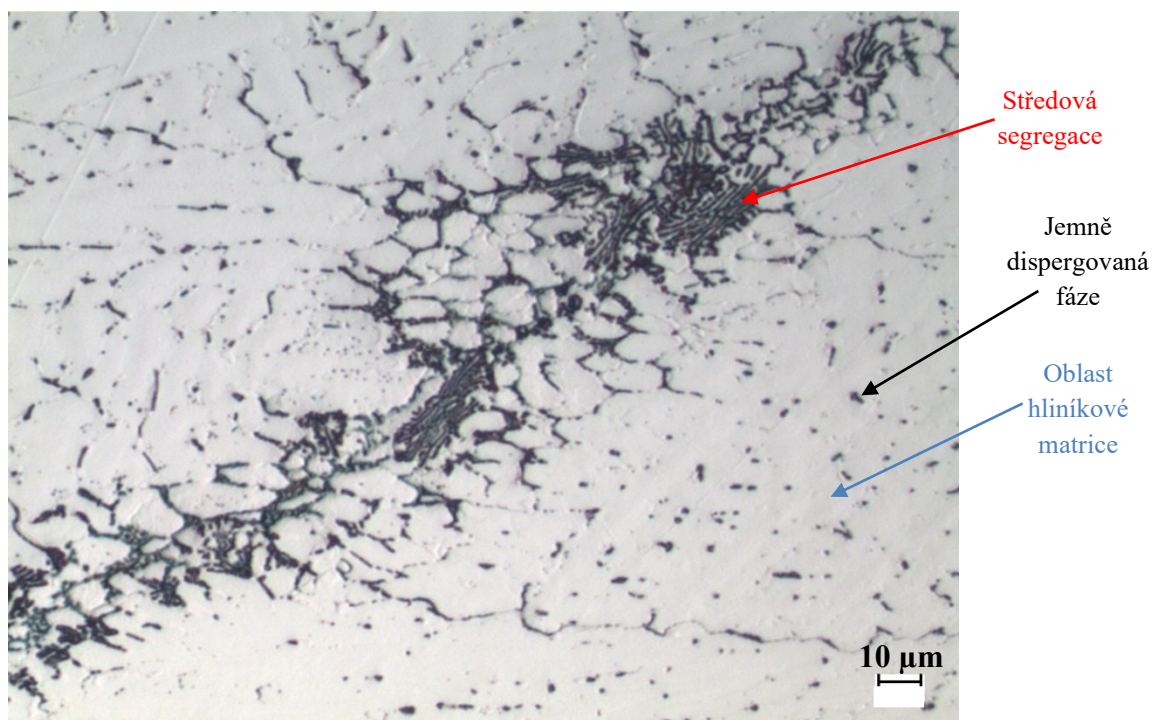
Pokud mají být porovnány všechny zkoumané vzorky mezi sebou, vykazuje nejvyšší velikost zrna a největší oblast kolumnárních krystalů vzorek s ozn. **Neočkován**, tedy vzorek, kde nebylo přidáno žádné očkovač, což odpovídá i závěrům přijatým na základě charakteru křivek ochlazování. Naopak největšího zjemnění zrna bylo dosaženo u **TiB (4 kg)**. Obecně měly vzorky očkované stejným množstvím (stejnou navážkou) Al–5Ti–1B výrazně jemnější zrno, než vzorky očkované Al–3Ti–0,15C, což je způsobeno značně rozdílnými poměry Ti:B a Ti:C. Velmi dobrou účinnost očkování, kterou překonával pouze vzorek **TiB (4 kg)** vykazovaly všechny vzorky, kde byla použita kombinace obou očkovačů, zvláště pak vzorky **MIX (1+1 kg)** a **Výroba (2+2 kg)**. Použití kombinace očkovačů se na základě tohoto testu jeví jako velmi perspektivní z hlediska struktury, ošetření vad z provozu i ucpávání filtrů.

4.2 Rozbor vzorků z výroby

4.2.1 Metalografický rozbor kontilitých pásů

K rozboru byly dále dodány 4 vzorky kontilitých pásů. Tři z těchto pásů pocházejí ze standardní výroby – vzorky: **Pás TiB (2 kg)**, **Pás TiC (4 kg)** a **Pás MIX (2+2 kg)**. Poslední vzorek – **Pás MIX (1+1 kg)** byl dodán na základě žádosti autora této práce. Vzorek odpovídá navážce očkovačla 1 kg Al–5Ti–1B + 1 kg Al–3Ti–0,15C na tunu taveniny EN AW-3003+Zr. Tento vzorek byl vyžádán z důvodu, že pro danou kombinaci očkovačel vyšla velmi příznivá mikrostruktura při laboratorním experimentu – viz kapitola 4.1. Jedná se o část přechodového pásu určeného k odpadu (hmotnost cca 1,5 t). Tento pás slouží k ustálení licích podmínek při nové lici kampani a následně se vyřazuje. Na konci ustalovacího pásu jsou lici podmínky již správně nastavené, a proto byl vzorek odebrán právě z tohoto místa.

Struktura slitiny EN AW-3003+Zr je tvořena světlou hliníkovou maticí, ve které jsou rozptýleny jemné fáze. Jedná se o fáze na obecné konstituci Al–Fe–Mn–Si–Zr–Cr–Ti–Cu... (např. Al₆Mn, Al₁₂(Mn,Fe)₃Si, Al₆(Mn,Fe), Al₁₃(Fe,Mn)₄, Al₂₀CuMn₃, Al₃Zr, CrAl₇, Al₃Ti, TiB₂, TiC, Al₄C₃ a další fáze se složitou stechiometrií). Přesnou chemickou konstituci těchto fází není bez SEM a EDX analýzy možno spolehlivě určit. Stejně fáze se přednostně koncentrují ve střezech kontilitých pásů, tzn. v místech, která utuhnou nejpozději, a vytváří zde velké středové segregace. Mikrostrukturu kontilitého pásu se středovými segregacemi a příslušným popisem dokumentuje Obr. 26.



Obr. 26 Mikrostruktura vzorku Pás MIX (2+2 kg) v podélném směru s detailem středové segregace

Co se týká distribuce fází, lišily se vzorky kontilitých pásů zásadně pouze ve středech. Rozložení fází na okrajích pásů bylo obdobné a je dokumentováno v Tabulce 20 pro vzorek **Pás MIX (2+2 kg)**. Porovnání středů pásů nabízí Tabulky 21 a 22. Na první pohled je patrný rozdíl v množství středových segregací (velké tmavé shluky fází). Zatímco u vzorků **Pás TiB (2 kg)** a **MIX (1+1 kg)** bylo středových segregací poměrně málo (viz Tabulka 22 s fotografiemi v příčném směru), u vzorku **Pás MIX (2+2 kg)** jich bylo již výrazně více. Nejvíce středových segregací pak vykazoval vzorek **Pás TiC (4 kg)**. Středové segregace lze pozorovat také v Tabulkách 29 a 30 (černé oblasti ve středu pásů). Zde je nejméně středových segregací vidět u vzorku **Pás MIX (1+1 kg)**. **Pás TiB (2 kg)** sice podle Tabulky 29 vykazuje větší množství středových segregací, ale na druhou stranu je jejich průměr malý. Z rozdílu mezi vzorky **Pás TiB (2 kg)** a **Pás (TiC 4 kg)** se lze přiklonit k závěru z [36], že očkovaadlo na bázi Al–Ti–B dokáže při TRC procesu ošetřit středové segregace lépe než očkovací předslitina na bázi Al–Ti–C. Soubor zkoumaných vzorků byl ale relativně malý. Pro vynášení hlubších závěrů ohledně středových segregací by bylo nutné analyzovat více vzorků.

Zatímco z hlediska rozložení fází, byly vzorky kontilitých pásů na okrajích podobné a lišily se pouze středy pásů obsahem středových segregací, struktura z hlediska velikosti a tvaru zrna se lišila ve všech místech a odpovídala TRC (střed – spíše rovnoosá zrna, okraj – protažená zrna). Tuto skutečnost ukazují Tabulky 23–30. Menší velikost zrna ve středu pásu je podle Tabulek 23 a 24 vidět u vzorků **Pás TiB (2 kg)** a **Pás MIX (1+1 kg)**, než u vzorků **Pás MIX (2+2 kg)** a **Pás TiC (4 kg)**. Ještě větší rozdíl je při porovnání okrajů pásů, a to hlavně v podélném směru (Tabulky 25 a 27). Zrno na okraji pásu je vždy výrazně protaženo ve směru odvodu tepla od válců a je ovlivněno deformací při válcování. Obecně se jeví, že protaženější a větší zrna byla na horní straně pásu, než na dolní straně pásu. To je dáno podmínkami lití. Nejjemnozrnější strukturu na horní straně pásu vykazoval vzorek **Pás MIX (1+1 kg)**. O něco horší byla struktura na horní straně vzorku **Pás TiB (2 kg)** – zrna byla větší a více protažená. Nejvíce protažené a největší bylo zrno u vzorků **Pás MIX (2+2 kg)** a **Pás TiC (4kg)** (viz Tabulky 25, 26, 29 a 30). Na dolní straně pásů již nebyl rozdíl ve velikosti a tvaru zrna tak výrazný (viz Tabulky 27–30). Tyto skutečnosti jsou dobře patrné z Tabulek 29 a 30, které nabízí i představu o tvaru a velikosti zrna napříč celým průřezem pásu.

Dobrý očkovací účinek u vzorku **Pás MIX (1+1 kg)** částečně potvrzuje hypotézu z kapitoly 4.1.2, že tento způsob očkování (1 kg Al–5Ti–1B + 1 Al–3Ti–0,15C kg na tunu taveniny) je z hlediska očkování pro slitinu EN AW-3003+Zr vhodný. Vhodnost tohoto způsobu očkování je však nutné opakovaně ověřit v praxi.

4.2.2 Rozbor fólií pro pájené výměníky

Výrobce zajistil dodání 4 vzorků fólií v tvrdém popuštěném stavu určených pro výrobu vlnovců pájených výměníků, při jejichž výrobě bylo použito rozdílné množství očkovačla. Všechny vzorky pocházejí ze standardní výroby – odpovídaly standardním navážkám 2 kg a 4 kg Al–5Ti–1B (vzorky: **Fólie TiB (2kg)** a **Fólie TiB (4 kg)**), 4 kg Al–3Ti–0,15C (vzorek: **Fólie TiC (4 kg)**) a 2 kg Al–5Ti–1B + 2 kg Al–3Ti–0,15C (vzorek: **MIX (2+2 kg)**) na 1 tunu taveniny EN AW-3003+Zr.

Na těchto vzorcích byl proveden metalografický rozbor s naleptáním na zrno a byly zjišťovány hodnoty mechanických vlastností pro vzájemné porovnání. Charakter zrna vzorků fólií zachycuje Tabulka 32. Z Tabulky je vidět, že zrna u vzorků očkovaných Al–5Ti–1B jsou svou velikostí velmi podobná a obecně malá. Naopak u vzorků **Fólie TiC (4 kg)** a hlavně **Fólie MIX (2+2 kg)** je zrn obecně méně a zásadně se liší svou velikostí. Tahová zkouška, jejíž výsledky jsou uvedeny v Tabulce 33, však neprokázala souvislost s výslednými mechanickými vlastnostmi. Hodnoty meze kluzu a meze pevnosti byly u jednotlivých vzorků velmi podobné. Pouze v případě vzorku **Fólie TiB (2 kg)** byly tyto hodnoty mírně vyšší, což však může být způsobeno menší tloušťkou vzorku, která je z Tabulky 32 na první pohled patrná²⁵. Hodnoty tažnosti kolísaly více. Nejvyšší tažnost vykazovaly vzorky **Fólie MIX (2+2 kg)** a **Fólie TiB (4 kg)**.

4.2.3 Sagging test

Na stejných vzorcích fólií byl proveden test průhybové odolnosti, jehož výsledky udává Tabulka 34. Z tabulky jsou patrné výrazné rozdíly v odolnosti proti průhybu mezi zkoušenými vzorky. Nejvyšší odolnost proti průhybu vykazoval vzorek **Fólie TiB (4 kg)** – průhyb = $(5,75 \pm 2,22)$ mm tato fólie však měla i největší tloušťku, což je významným faktorem. Jedná se o vzorek, při jehož výrobě bylo použito velké množství očkovačla Al–5Ti–1B, proto je jeho vyšší tloušťka, vzhledem k vyšší náchylnosti na děrovitost způsobenou inkluzemi, nutná. Relativně dobrou odolnost vůči průhybu vykazoval ještě vzorek **Fólie TiC (4 kg)** – průhyb = $(13,00 \pm 1,00)$ mm. Nejhorší odolnost proti průhybu byla u vzorků **Fólie MIX (2+2 kg)** – průhyb = $(23,80 \pm 0,96)$ mm a **Fólie TiB (2 kg)** – průhyb = $(23,80 \pm 0,96)$ mm. Sagging test je velmi náročný na přesnost provedení, o čemž svědčí i vyšší variabilita naměřených dat (viz Tabulka 34). [43]

²⁵ Tloušťka uvedená v Tabulce 31 je tloušťka deklarovaná výrobcem a nezohledňuje přípustné odchylky.

Po provedení sagging testu byl na vzorcích zatížených pájecím režimem pozorován charakter zrna. Podobu zrna jednotlivých vzorků po pájení zachycuje Tabulka 36. Z Tabulky je vidět, že se u všech vzorků charakter zrna pod vlivem proběhnuté rekrytalizace změnil.

Na vzorcích, které prošly pájecím režimem, byly dále hodnoceny mechanické vlastnosti. Výsledky tahové zkoušky vzorků fólií po pájení udává Tabulka 35. Z Tabulky je patrné, že všechny vzorky vykazovaly obdobné mechanické vlastnosti. Výjimkou byla mez kluzu u vzorku **Fólie TiB (4 kg)**, která byla o cca 5 MPa vyšší než u ostatních vzorků. Tento vzorek měl také nejvyšší tažnost – $A_{50} = 5,93 \%$. Tento vzorek totiž obsahoval nejvyšší množství očkovačů, a tedy i zrno by mělo být nejjemnější (viz rovnice (1) a (2)).

Výsledky sagging testu jsou podle informací od výrobce sice u vzorků **Fólie TiB (2 kg)** a **Fólie MIX (2+2 kg)** vyšší, nicméně toto může být způsobeno nepřesnostmi v měření, protože sagging test je obecně velmi náročnou záležitostí. Všechny vzorky fólií tak byly označeny jako přijatelné pro zákazníka.

4.2.4 Vodivost

Poslední stanovovanou vlastností materiálu byla měrná elektrická vodivost. Výrazná změna měrné elektrické vodivosti totiž indikuje i změnu fázového složení. Výsledky měření vodivosti kontilitých pásů udává Tabulka 37. Z tabulky je patrné, že vodivost u standardně vyráběných pásů – tedy vzorků: **Pás TiB (2 kg)**, **Pás TiC (4 kg)** a **Pás MIX (2+2 kg)** se lišila velmi málo. U nestandardního vzorku **Pás MIX (1+1 kg)** byla vodivost o více jak $0,5 \text{ MS.m}^{-1}$ vyšší. Měření měrné elektrické vodivosti kontilitých pásů je relativně málo náchylné na chybu měření, o čemž svědčí i malá variabilita získaných dat.

U vzorků fólií byla vodivost vlivem termomechanického zpracování mnohem vyšší, než v případě pásů. Další příčinou rozdílu ve vodivosti může být velmi malá tloušťka vzorků (okolo $300 \mu\text{m}$). Měření vodivosti velmi tenkých vzorků je obecně velmi problematické a náchylné na jakékoli vnější vlivy. Variabilita dat získaných měření vodivosti fólií je proto mnohem vyšší, než v případě kontilitých pásů. Vzorky fólií ve stavu před pájením nevykazovaly, vzhledem k variabilitě dat, významný rozdíl v hodnotách měrné elektrické vodivosti (viz Tabulka 38). Významný rozdíl nebyl zaznamenán ani v případě vzorků fólií po pájení. Oproti stavu před pájením však došlo poklesu vodivosti (viz Tabulka 39).

5 Závěr

Na základě výsledků provedené experimentální činnosti se podařilo porovnat vliv různých způsobů očkovaní na mikrostrukturu slitiny EN AW-3003+Zr. Dále se podařilo ověřit, že je možné použití kombinace očkovaadel 2 kg Al–5Ti–1B a 2 kg Al–3Ti–0,15C na tunu taveniny při výrobě této slitiny, protože nedojde k zásadním změnám v mikrostruktuře ani ke zhoršení výsledných mechanických vlastností materiálu. Uvažována byla i míra „poisoningu“.

Na základě výsledků provedené experimentální činnosti lze formulovat následující závěry:

1. U slitiny EN AW-3003+Zr klesá s rostoucím množstvím očkovaadla Al–5Ti–1B teplota krystalizace, což má za následek zmenšení velikosti zrna.
2. U očkovaadla Al–3Ti–0,15C závislost velikosti zrna na množství očkovaadla nebyla jednoznačná.
3. Očkovací účinek částic TiC je u TRC procesu podstatně horší než u DC procesu a není tedy pro tuto technologii příliš vhodný. Podařilo se tak potvrdit závěry [36]. Důvodem je, že s prodlužující se dobou pobytu částice v tavenině dochází k jejich rozkladu, přičemž je tento efekt podle [9] urychlen, pokud je v tavenině přítomen křemík. Toto tvrzení by bylo vhodné v budoucnu prakticky ověřit, protože EN AW-3003+Zr obsahuje křemík.
4. Očkovací účinek Al–5Ti–1B je u výrobce na technologii TRC výrazně lepší než očkovací účinek Al–3Ti–0,15C, i přes projevující se „poisoning“ TiB₂. Vliv „poisoning efektu“ je pravděpodobně menší než vliv technologických parametrů procesu TRC.
5. Pro TRC proces se nepotvrdilo tvrzení formulované v [30], že se použitím očkovaadla Al–3Ti–0,15C omezí ucpávání filtrů. Naopak dochází k rychlé tvorbě „nálepů“ na filtrech.
6. Pro očkovaní slitiny EN AW-3003+Zr je možné použít kombinaci očkovaadel Al–5Ti–1B a Al–3Ti–0,15C v množství 2+2 kg na tunu taveniny, aniž by došlo k nežádoucím změnám mechanických vlastností před i po pájení. Nedochází ani k výrazné změně vodivosti. Při použití této kombinace očkovaadel vyšla sice při prováděné zkoušce nižší odolnost proti průhybu, ale odolnost byla stále lepší, než u způsobu očkovaní 2 kg Al–5Ti–1B, který byl používán dříve. Výsledná mikrostruktura není horší z hlediska ošetření středových segregací ani charakteru zrna oproti očkovaní 4 kg Al–3Ti–0,15C používanými dříve.
7. Jako nadějný způsob očkovaní se jeví použití kombinace očkovaadel Al–5Ti–1B a Al–3Ti–0,15C v množství 1+1 kg na tunu taveniny. To je však nutné v budoucnu ještě ověřit z hlediska výroby. Zejména je nutné ověřit výsledné mechanické vlastnosti finálního výrobku a odolnost proti průhybu.

6 Seznam použité literatury

- [1] **TOTTEN, G. E. a MACKENZIE, D. S.** *Handbook of Aluminium – Volume 1: Physical Metallurgy and Processes*. New York: Marcel Dekker, Inc., 2003. ISBN 0-8247-0494-0.
- [2] **MICHNA, Š.** *Encyklopedie hliníku*. Prešov: Adin s. r. o., 2005. ISBN 80-89041-88-4.
- [3] **LOSERTOVÁ, M.** *Slitiny neželezných kovů v moderním průmyslu (studijní opora)*. Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2017.
- [4] **COMMITTEE ASM INTERNATIONAL HANDBOOK.** *ASM HANDBOOK – Volume 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*. Novelty: ASM INTERNATIONAL, 1990. ISBN 0-87170-378-5.
- [5] **DAVIES, J. R.** Aluminum and Aluminum Alloys. In: *Light Metals and Alloys*. ASM International, 2001. doi: 10.1361/autb2001p351.
- [6] **VARGEL, C.** *CORROSION OF ALUMINIUM*. Amsterdam: Elsevier Ltd., 2004. ISBN 0 08 044495 4.
- [7] **ČSN EN 573-3 (42 1401): Hliník a slitiny hliníku – Chemické složení a druhy tvářených výrobků – Část 3: Chemické složení**. Praha: Český normalizační institut, 2004.
- [8] **MONDOLFO, L. F.** *Aluminium Alloys: Structure and Properties*. Butterworth-Heinemann, 1976. ISBN 978-0-408-70932-3.
- [9] **XIA, F. a kol.** Instability of in situ TiC particles in an Al–12Si alloy. In: *Journal of Materials Research and Technology*. Elsevier, 2020. Sv. 9, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.07.063>.
- [10] *MakeItFrom.com*: 3004 (AlMn1Mg1, 3.0526, A93004) Aluminum. [online]. [cit. 17. 2. 2021]. Dostupné z: <https://www.makeitfrom.com/material-properties/3004-AlMn1Mg1-3.0526-A93004-Aluminum>.
- [11] **ZHANG, J. a kol.** Effect of Zr addition on microstructure and properties of Al–Mn–Si–Zn–based alloy. In: *Transactions Nonferrous Metals Society of China (2014)*. Elsevier, 2014. Sv. 24. doi: 10.1016/S1003-6326(14)63545-7.
- [12] **ARJUNA RAO, A. a kol.** Role of zirconium and impurities in grain refinement of aluminium with Al–Ti–B. In: *Materials Science and Technology*. Kharagpur, 1997. Sv. 13. MST/3541.
- [13] **JIA, Z. a kol.** Enhancement of recrystallization resistance of Al–Zr–Mn by two-step precipitation annealing. In: *Materials Science and Engineering A 483–484 (2008)*. Elsevier, 2007. doi: 10.1016/j.msea.2006.10.191.
- [14] **OČENÁŠEK, V.** *Vliv technologických parametrů výroby na dosažení požadované elektrické vodivosti plechů z Al a z nízkolegovaných slitin Al*. Praha: SVÚM a. s., 2012.
- [15] **ASBJORNSSON, E. J.**, *Dispersion of grain refiner particles in molten aluminium (PhD thesis)*. The Nottingham ePrints service. [online] University of Nottingham, 2001. [cit. 2. 1. 2021]. Dostupné z: <http://eprints.nottingham.ac.uk/14026/1/251119.pdf>.

- [16] **KUCHAŘ, L. a DRÁPALA, Jaromír.** *BINÁRNÍ SYSTÉMY HLINÍK–PŘÍMĚS A JEJICH VÝZNAM PRO METALURGIÍ.* Děčín: Delta Print Děčín, 2003. ISBN 80-239-1469-3.
- [17] *Atlas Steel: Aluminium Alloy Data Sheet 3003.* [online]. [cit. 26. 12. 2020]. Dostupné z: http://www.atlassteels.com.au/documents/Atlas_Aluminium_datasheet_3003_rev_Oct_2013.pdf.
- [18] *ALUCOM.CZ: Hliníkové slitiny.* [online]. [cit. 26. 12. 2020]. Dostupné z: <https://alucom.cz/hlinikove-slitiny/>.
- [19] **SOJKA, J.** *Nauka o materiálu I (studijní opora).* Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, FMFI, 2008.
- [20] **KRAUS, I. a FIALA, J.** *Elementární fyzika pevných látek.* Praha: Česká technika – nakladatelství ČVUT, 2017. ISBN 978-80-01-05942-5.
- [21] **VODÁREK, V.** *STRUKTURA A VLASTNOSTI PEVNÝCH LÁTEK: učební text.* Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, FMFI, 2008.
- [22] **GEZER, B. T. a kol.** Production of Al–Ti–C grain refiners with the addition of elemental carbon. In: *Materials and Design 31 (2010) S30–S35.* Elsevier Ltd., 2009. doi: 10.1016/j.matdes.2009.09.002.
- [23] **SCHAFFER, L. P. a DAHLE, A. K.** Settling behaviour of different grain refiners in aluminium. In: *Materials Science and Engineering: A.* Elsevier. 2005. doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.08.202>.
- [24] **ABDEL-HAMID, A. A.** *Effect of Other Elements on the Grain Refinement of Al by Ti or Ti and B.* Assiut: Z. Metallkde, 1988. Bd. 80 (1989) H. B.
- [25] **HAYES, F. H. a LUKAS, H. L.** The Al–B–Ti System (Aluminum–Boron–Titanium). In: *Journal of Phase Equilibria.* Stuttgart: Max-Planck-Institut für Metallforschung, 1991. Sv. 12. doi: <https://doi.org/10.1007/BF02645080>.
- [26] **ALAMDARI, H. D. a kol.** Behavior of Boron in Molten Aluminum and its GrainRefinement Mechanism. In: *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A. The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International 2012, 2013. VOLUME 44A.* doi: 10.1007/s11661-012-1388-x.
- [27] **KELES, O. a DUNDAR, M.** Aluminum foil: Its typical quality problems and their causes. In: *Journal of Materials Processing Technology 186 (2007).* Elsevier B. V. , 2006. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.12.027>.
- [28] *AMG ALUMINUM : Titanium Boron Aluminium Grain Refiners.* [online]. [cit 26. 1. 2021]. Dostupné z: <https://amg-al.com/wp-content/uploads/2018/10/Tibal.pdf>.
- [29] **HUANG, Y. a kol.** *Crystallography of Zr poisoning of Al–Ti–B grain refinement using edge-to-edge matching model.* Berlin: Central South University Press and Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013. doi: 10.1007/s11771-013-1778-2.
- [30] **DETOMI, A. M., a kol.** The Impact of TiCaI™ and TiBaI™ Grain Refiners on Casthouse Processing. In: *Metallurg ALUMINIUM.* [online]. New Orleans: TMS, 2001. [cit. 2. 2. 2021]. Dostupné z: <https://amg-al.com/wp-content/uploads/2019/07/3.-impact-of-grainrefiners.pdf>.

- [31] **PEARSON, J.; KEARNS, M. A.** *Optimisation of Grain Refiners in the Cast House Based on Recent Development Programmes*. Gold Coast: LSM, 1997.
- [32] **MAYES, C. D. a kol.** Observations on the microstructure and performance of an Al–Ti–C grain-refining master alloy. In: *Materials Science and Engineering, A 188 (1994)*. Elsevier Sequoia, 1994. Sv. 188. doi: [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)90383-2](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)90383-2).
- [33] *AMG ALUMINUM: Titanium Aluminium and Titanium Carbon Aluminium*. [online]. [cit. 3. 2. 2021]. Dostupné z: <https://amg-al.com/wp-content/uploads/2018/10/Tical.pdf>.
- [34] **XU, C. a kol.** Microstructure and formation mechanism of grain-refining particles in Al–Ti–C–RE grain refiners. In: *JOURNAL OF RARE EARTHS*. Elsevier, 2015. Sv. 33. doi: 10.1016/S1002-0721(14)60455-5.
- [35] **DING, W. a kol.** *Grain Refinement of Al–5Ti–0.62C–0.2Nd Grain Refiner for Commercial Pure Aluminum and Its Effect on Mechanical Properties*. [online]. SciELO, 2018. [cit. 6. 2. 2021]. Dostupné z: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392019000100221. ISSN 1980-5373.
- [36] **BIROL, Y.** The performance of Al–Ti–C grain refiners in twin-roll casting of aluminium foilstock. In: *Journal of Alloys and Compounds 430 (2007)*. Elsevier, 2007. Sv. 430. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.05.027>.
- [37] **ČAMEK, L. a FABÍK, R.** *METALURGICKÉ TECHNOLOGIE - STUDIJNÍ OPORA*. Ostrava: Vysoká škola báňská – Technické univerzita Ostrava; FMFI, 2013.
- [38] **BIROL, Y.** Survey of inclusions in twin roll casting of wrought aluminium alloys. In: *International Journal of Cast Metals Research · August 2010*. LEEDS: W. S. Maney & Son Ltd., 2010. Sv. 23, doi: 10.1179/136404610X12693537269930.
- [39] **FOWLES-SMITH, L.** *Al Invest Bridlicna / Metalimex Proposed Specification (Issue 1 rev. 0FG) Titanium Boron Aluminium – Foil Grade*. Rotherham: AMG ALUMINUM, 2018.
- [40] **PIPER, M.** *Al Invest Bridlicna / Metalimex Proposed Specification (TIC Issue 1 rev. 0FG) Titanium Carbon Aluminium – Foil Grade*. Rotherham: AMG ALUMINUM, 2019.
- [41] **KUBĚNKA, O.** *ZKUŠEBNÍ METODA (Sagging test fólie pro pájené finstocky)*. Břidličná: AL INVEST Břidličná, a. s., 2016. ZM/V/041.
- [42] **ZKUŠEBNÍ METODA Č. ZM/LM/08**. Břidličná: ALINVEST BŘIDLICHNÁ, a. s., 2020.
- [43] **BERNATÍK, M. a kol.** *Zirkal - fólie pro pájené výměníky*. Břidličná: AL INVEST Břidličná, a. s.